

**UNTERSUCHUNG DER HYPERFEINEN WECHSELWIRKUNG
UND STRUKTUR AM $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MIT DEM
MÖSSBAUEREFFEKT**

von

Hartmut Spiering

aus

Bad Wildungen

1972

**UNTERSUCHUNG DER HYPERFEINEN WECHSELWIRKUNG
UND STRUKTUR AM $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MIT DEM
MÖSSBAUEREFFEKT**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Hartmut Spiering

aus

Bad Wildungen

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 1972

Dekan: Prof. Dr. W. Heumann
Erstberichterstatter: Prof. Dr. H. Wegener
Zweitberichterstatter: Priv. Doz. Dr. H. Kuiper

Inhalt

Zusammenfassung

I) Einleitung	2
II) Kristallfeldtheorie und hyperfeine Wechselwirkung des Fe^{2+} -Ions im FFS	4
III) Zusammenstellung und Diskussion der Messergebnisse am FFS	13
IV) Auswertung der Protonresonanzspektren mit dem Suszepti- bilitätstensor $\chi^m = \frac{1}{3} (\chi + C_3 \chi C_3^{-1} + C_3^2 \chi C_3^{-2})$	26
V) Auswertung der Suszeptibilitätsmessungen und Mössbauerspektren	
A) Auswertung im ${}^5\text{T}_{2g}$ -Unterraum des ${}^5\text{D}$ -Zustandes	34
B) Auswertung in ${}^5\text{D}$ ($ \omega \leq 2^\circ$)	38
VI) Diskussion	42
Literatur	47

Zusammenfassung

Der Mössbauereffekt in äusseren Magnetfeldern bis $H_a = 50$ kG, die Protonenresonanz- und Suszeptibilitätsmessungen an Einkristallen bis $T = 4.2^\circ\text{K}$ werden bei C_{2h} -Verzerrung der D_{3d} -Symmetrie des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ Komplexes in Eisenfluosilikathexahydrat, $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, befriedigend verstanden. Der Suszeptibilitätstensor χ hat drei verschiedene Hauptwerte. Eine Neuinterpretation der Protonenresonanzmessung bei $T = 4.2^\circ\text{K}$ mit einem nichtaxialen χ -Tensor ergibt in Übereinstimmung mit dem Fit der Mössbauerspektren $\chi_{xx}/\chi_{yy} = 1.56$. Die χ_{zz} -Achse des χ -Tensors schliesst mit der C_3 -Achse des Kristalls einen Winkel $\psi = 3^\circ$ ein. Bei Suszeptibilitätsmessungen wird der axiale Tensor $\chi^m = \frac{1}{3} (\chi + C_3 \chi C_3^{-1} + C_3^2 \chi C_3^{-2})$ gemessen. Das Kristallfeld des Eisenfluosilikathexahydrats (FFS) am Fe^{2+} Ion hat im $^5T_{2g}$ Unterraum des 5D Zustandes fünf relevante Parameter. Sie können nicht eindeutig festgelegt werden, bestimmen jedoch Schranken für die Konstanten der hyperfeinen Wechselwirkung: $H_L = 2\mu_B \langle r_L^{-3} \rangle \geq 490$ kG, H_C (Fermikontaktterm) ≤ -255 kG. Das Quadrupolmoment Q des ^{57}Fe 14.4 keV Niveaus wird unter der Voraussetzung $\langle r_L^{-3} \rangle \approx \langle r_Q^{-3} \rangle$ und durch die Schranken $H_C \geq H_C^{\text{theor.}} = -275$ kG, $H_L \leq H_L^{\text{theor.}} = 600$ kG festgelegt zu $0.275 \text{ barn} \leq Q \leq 0.305 \text{ barn}$. Die Erweiterung des Zustandsraumes $^5T_{2g}$ auf 5D wird diskutiert.

I. Einleitung

Die exakte Berechnung der hyperfeinen Wechselwirkung des ^5D -Zustandes eines Fe^{2+} -Ions in Abhängigkeit vom Kristallfeld und äusserem Magnetfeld ist ein naheliegendes Problem, nachdem in Störungstheorie diese Rechnung mit gewissem Erfolg am FFS von C.E. Johnson [1] durchgeführt worden ist. In Abschnitt II werden die Theorie und die Näherungen, die aus Gründen der Rechenzeit gemacht werden, zusammengestellt.

Um eine Vorstellung von der Empfindlichkeit und Genauigkeit solcher Rechnungen im Vergleich mit den Mössbauermessungen am Pulverabsorber einerseits und der Störungsrechnung von C.E. Johnson andererseits zu erhalten, wurde das FFS als Mössbauerabsorber ausgewählt. Diese Substanz bietet sich auch dadurch an, dass sie bereits mit mehreren Messmethoden untersucht worden ist, und ausserdem gilt sie als kristallfeldtheoretisch wohl verstanden.

Auf der Mössbauer-Tagung 1971 in Dresden sind diese Rechnungen vorgestellt worden [2]. Die Empfindlichkeit der Mössbauerspektren auf kleine Symmetrieänderungen ist überraschend gross. Die effektive Symmetrie des Kristallfeldes, die bisher als axialsymmetrisch angenommen wurde, deutet sich als problematisch an. Einige charakteristische Züge der Spektren werden in axialer Symmetrie nicht verstanden.

Auch in der Literatur gibt es eine Reihe nicht verstandener Einzelheiten in den verschiedenen Messergebnissen am FFS. In Abschnitt III werden die Arbeiten am FFS zusammengestellt und diskutiert und eine Lösung der sich widersprechenden Aussagen aufgezeigt. Eine befriedigende Neuinterpretation der Protonenresonanzmessung von D.B. Utton [3] wird in Abschnitt IV durchgerechnet. Sie erhärtet, dass die Vorstellungen über die Struktur des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Komplexes revidiert werden müssen.

Nachdem mit der Theorie alle Einzelheiten der Mössbauerspektren gedeutet werden können, scheint es sinnvoll, die mit den bisherigen Messungen am FFS verträglichen Kristallfeldparameter

im ${}^5T_{2g}$ - bzw. 5D -Zustandsraum zu bestimmen. Die Abhängigkeit der Parameter von dem kovalenten Anteil der Bindung und die Reduktion der Hyperfeinkonstanten $H_L = 2\mu_B \langle r_L^{-3} \rangle$, H_C (Fermikontaktterm) relativ zu den theoretischen Werten für das freie Fe^{2+} -Ion sind von besonderem Interesse. Dazu gibt es nämlich einige theoretische Überlegungen, jedoch keine experimentellen Bestätigungen am Fe^{2+} -Ion. In Abschnitt V werden solche Parametersätze sowohl im ${}^5T_{2g}$ - als auch im 5D -Zustandsraum angegeben.

Die Bestimmung des Quadrupolmomentes Q des 14.4 keV-Niveaus vom ${}^{57}Fe$, die sich wesentlich auf die Auswertung am FFS stützt, soll mit den exakten Rechnungen in 5D neu diskutiert werden.

II. Kristallfeldtheorie und hyperfeine Wechselwirkung des Fe^{2+} -Ions im FFS

Der vollständige Hamiltonoperator, der die stationären Eigenzustände des ^{57}Fe -Kerns eines Fe^{2+} -Ions im Kristallfeld bestimmt, lässt sich als Summe von drei Hauptanteilen schreiben.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_O + \mathcal{H}_H + \mathcal{H}_{\text{HF}} \quad (1)$$

$\mathcal{H}_O$ setzt sich zusammen aus dem Kristallfeldoperator $\mathcal{H}_K$ und der Spinbahnkopplung $\lambda \underline{L} \underline{S}$.

$$\mathcal{H}_O = \mathcal{H}_K + \lambda \underline{L} \underline{S} \quad (2)$$

Der Kristallfeldoperator soll zerlegt werden nach den Anteilen mit fallender Symmetrie.

$$\mathcal{H}_K = \mathcal{H}_K^O + \mathcal{H}_K^{D_{3d}} + \mathcal{H}_K^{C_{2h}} \quad (3)$$

Der zweite Summand von (1) ist die magnetische Energie des Ions mit dem magnetischen Moment $\underline{\mu}$ im äusseren Feld $\underline{H}_a$:

$$\mathcal{H}_H = - \underline{\mu} \underline{H}_a = \mu_B (\underline{L} + 2 \underline{S}) \cdot \underline{H}_a \quad (4)$$

$\mathcal{H}_{\text{HF}}$ ist die hyperfeine Wechselwirkung des ^{57}Fe -Kerns, bestehend aus der elektrischen Wechselwirkung $\mathcal{H}_Q$, der magnetischen Wechselwirkung $\mathcal{H}_M$ und der Zeeman-Energie des magnetischen Kernmoments $\underline{\mu}_I$ im äusseren Feld $\underline{H}_a$.

$$\mathcal{H}_{\text{HF}} = \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_M - \underline{\mu}_I \underline{H}_a \quad (5)$$

Zur Beschreibung der Hamiltonian $\mathcal{H}_Q$ und $\mathcal{H}_M$ werden folgende Operatoren eingeführt ($i=x,y,z$):

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{ik} &= \left[\frac{3}{2} (L_i L_k + L_k L_i) - L(L+1) \cdot \delta_{ik} \right] / L(2L-1) \\ \mathcal{J}_{ik} &= \left[\frac{3}{2} (I_i I_k + I_k I_i) - I(I+1) \cdot \delta_{ik} \right] / I(2I-1) \\ Q_{sc} &= \frac{1}{7} \mathcal{L} \underline{S} \end{aligned} \quad (6)$$

Der Bahndrehimpuls L und der Spin S haben für den 5D -Zustand des Fe^{2+} -Ions den Wert 2. Da $\mathcal{J}_{ik}$ identisch null ist für $I=\frac{1}{2}$, braucht der Spinoperator $\mathcal{J}_{ik}$ nur auf den angeregten Zustand

$I = \frac{3}{2}$ des ^{57}Fe -Kerns angewendet zu werden.

Der Operator $\mathcal{V}$ des EFG Tensors $\partial^2 V / \partial x_i \cdot \partial x_k$ am Kernort ist:

$$\mathcal{V} = (1 - \gamma_\infty) \mathcal{V}_{\text{lat}} + (1 - R_0) \mathcal{V}_{\text{val}} \quad (7)$$

γ_∞ und R_0 sind die Sternheimerfaktoren, die die Polarisation des ($6s, 3d^5$)-Rumpfes des Fe^{2+} -Ions durch den EFG des Gitters und der Valenzelektronen berücksichtigen. Mit

$\mathcal{V}_{\text{val}} = \frac{4}{7} e < r_Q^{-3} > \mathcal{L}$ erhält man für den Hamiltonian der elektrischen hyperfeinen Wechselwirkung (Q ist das Quadrupolmoment des 14.4 keV-Niveaus von ^{57}Fe und e die Elementarladung)

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} eQ \text{ Spur} (\mathcal{V} \mathcal{I}) \quad (8)$$

A.J. Freeman und R.E. Watson [5] berechneten den Erwartungswert $< r_Q^{-3} >$ der $3d$ -Elektronen des freien Fe^{2+} -Ions zu $5.5 a_0^{-3}$ (a_0 ist der Bohrsche Radius des Wasserstoffatoms) und den Sternheimerfaktor R_0 zu 0.32. (Der Gitterbeitrag $(1 - \gamma_\infty) \mathcal{V}_{\text{lat}} = 0.02 \text{ mm/s}$ wird vernachlässigt - s.S. 17).

Die magnetische hyperfeine Wechselwirkung lässt sich formal als Zeemann Energie schreiben: $\mathcal{H}_M = - \mu_I H_M$.

$$H_M = - H_L \underline{L} - H_C \underline{S} - H_{sc} \underline{O}_{sc} \quad (9)$$

Darin bedeutet $-H_C \underline{S}$ das Fermikontaktfeld, verursacht durch die Polarisation der S -Elektronen, die dem Spinerwartungswert der Hülle proportional ist. A.J. Freeman und R.E. Watson erhalten für das freie Fe^{2+} -Ion $H_C = -275 \text{ kG}$ [5]. Das Magnetfeld, das durch den Strom der Elektronen erzeugt wird, ist dem Bahndrehimpuls $\underline{L}$ proportional, $H_L = 2\mu_B < r_L^{-3} >$. Die Spindipolwechselwirkung wird für eine nicht kugelsymmetrische bzw nicht kubische Verteilung der magnetischen Momente der Elektronen ungleich null. $H_{sc} = 2\mu_B < r_{sc}^{-3} >$ ist der Proportionalitätsfaktor. In [5] werden $< r_L^{-3} >$ und $< r_{sc}^{-3} >$ berechnet. Die Werte erweisen sich für das freie Fe^{2+} -Ion als gleich: $< r_L^{-3} > = < r_{sc}^{-3} > = 4.8 a_0^{-3}$. H_L und H_{sc} werden in dieser Arbeit auch im Kristallfeld gleichgesetzt.

Der Zustandsraum, auf den der Hamiltonian $\mathcal{H}$ angewendet wird, ist das direkte Produkt aus dem 5D -Zustandsraum der Hülle des

Fe^{2+} -Ions, dem entsprechend dem kovalenten Anteil der Bindung Wellenfunktionen der Liganden beigemischt sind, und dem Kernspinzustandsraum des angeregten Niveaus ($I=\frac{3}{2}$) bzw. des Grundniveaus ($I=\frac{1}{2}$) des ^{57}Fe -Kerns. Für festgehaltene Spinquantenzen haben die Kugelfunktionen Y_{2m} das gleiche Transformationsverhalten wie die Molekülorbitale. Eine Basis mit der dreizähligen Achse als Quantisierungsachse ist in der Tab.1 aufgeschrieben. Die Zustände sind Eigenzustände des C_{2v} -Symmetrieoperators und entarten mit wachsender Symmetrie. Die irreduziblen Darstellungen der entsprechenden Symmetriegruppen sind mit eingetragen.

O_h	D_{3d}	C_{2h}	Basis
E_g	E_g	$\left\{ \begin{array}{l} A_{1g} \\ A_{2g} \end{array} \right.$	$e_g^+ = +\sqrt{\frac{1}{6}} (Y_{22}+Y_{2-2}) - \sqrt{\frac{1}{3}} (Y_{21}-Y_{2-1})$
			$e_g^- = -i\sqrt{\frac{1}{6}} (Y_{22}-Y_{2-2}) - i\sqrt{\frac{1}{3}} (Y_{21}+Y_{2-1})$
T_{2g}	E_g	$\left\{ \begin{array}{l} A_{1g} \\ A_{2g} \end{array} \right.$	$t_{2g}^+ = +\sqrt{\frac{1}{3}} (Y_{22}+Y_{2-2}) + \sqrt{\frac{1}{6}} (Y_{21}-Y_{2-1})$
			$t_{2g}^- = -i\sqrt{\frac{1}{3}} (Y_{22}-Y_{2-2}) + i\sqrt{\frac{1}{6}} (Y_{21}+Y_{2-1})$
	A_{1g}	A_{1g}	$t_{2g}^0 = Y_{20}$

Tabelle 1: Basis des d-Raumes mit der C_3 -Achse als Quantisierungsachse, ausreduziert in den Gruppen mit steigender Symmetrie - C_{2h} , D_{3d} , O_h .

Die Größenordnungen der einzelnen Beiträge zum Gesamthamiltonian $\mathcal{H}$ (Abb.1) erlauben die unten aufgeführten Näherungen von 1) bis 4). Zunächst wird in D_{3d} -Symmetrie der Kristallfeldoperator exakt behandelt.

Die Eigenzustände von $\mathcal{H}_K^{D_{3d}}$ sind:

$$\begin{aligned}
 \psi^+ &= -\sin\omega t_{2g}^+ + \cos\omega e_g^+ \\
 \psi^- &= -\sin\omega t_{2g}^- + \cos\omega e_g^- \\
 \psi^+ &= \cos\omega t_{2g}^+ + \sin\omega e_g^+ \\
 \psi^- &= \cos\omega t_{2g}^- + \sin\omega e_g^- \\
 \psi^0 &= t_{2g}^0
 \end{aligned}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} E_g \\ \\ E_g \\ A_{1g} \end{array} \quad (10)$$

ω ist ein Fitparameter, der von der speziellen Gestalt des D_{3d} -Potentials abhängt. Für ω gilt:

$\tan 2\omega = -2 \langle e_g^+ | \mathcal{H}_K^{D_{3d}} | t_{2g}^+ \rangle / 10Dq$. Die kubische Aufspaltung

$10Dq = \langle E_g | \mathcal{H}_K^{O_h} | E_g \rangle - \langle T_{2g} | \mathcal{H}_K^{O_h} | T_{2g} \rangle$ beträgt ungefähr

$10^4 \text{ cm}^{-1} |6|$. Nimmt man $\langle t_{2g}^+ | \mathcal{H}_K^{D_{3d}} | e_g^+ \rangle$ von gleicher Grössenordnung wie die Aufspaltung $\delta \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$ von T_{2g} im axialen Feld, dann ist $|\omega| \leq 6^\circ$.

1) $\mathcal{H}_K^{C_{2h}} + \lambda \underline{L} \underline{S}$ ist klein gegen $\mathcal{H}_K^{O_h} + \mathcal{H}_K^{D_{3d}}$ und wird im ${}^5E_g + {}^5A_{1g}$ Unterraum diagonalisiert. Dieser Raum ist das direkte Produkt des dreidimensionalen Raumes $\{\varphi^\pm, \varphi^0\}$ der Bahnzustände mit dem fünfdimensionalen Raum der Spinzustände $\{|S=2, m_s\rangle\}$. Die Beträge der Spinbahnkopplungsenergie $\lambda \underline{L} \underline{S} \approx \lambda_0 \underline{L} \underline{S}$ ($\lambda_0 = -103 \text{ cm}^{-1}$ wird am freien Fe^{2+} Ion gemessen [7]) und der Kristallfeldenergie $\mathcal{H}_K^{C_{2h}}$ sind von der Grössenordnung 10^2 cm^{-1} , so dass der Fehler für die Eigenzustände bei $10Dq \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ etwa 1% beträgt.

2) Die Zeemanenergie $\mathcal{H}_H = -\underline{\mu} \underline{H}_a \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ ist klein gegen die trigonale Aufspaltung δ , so dass eine Beschränkung auf den durch die Spinbahnkopplung aufgespaltenen ${}^5A_{1g}$ -Unterraum sinnvoll ist. Ein Vergleich mit der exakten Rechnung in ${}^5A_{1g} + {}^5E_g$ führt auf 0.3% Fehler der Erwartungswerte von $\underline{L}$ und $\underline{S}$ bei $H_a = 50 \text{ kG}$.

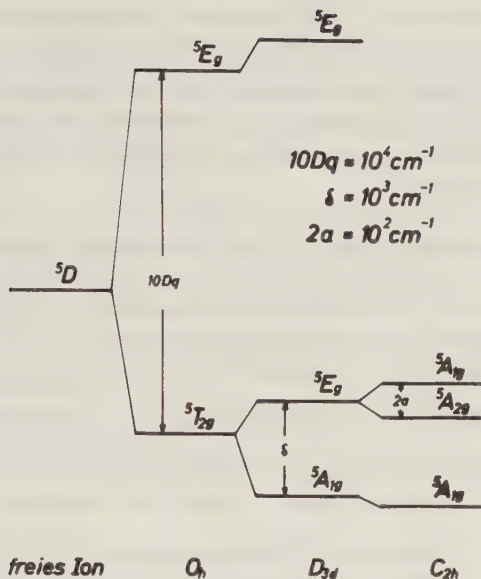


Abb.1: Energieniveauschema des Fe^{2+} -Ions im Eisenfluosilikat-hexahydrat. Die Grössenordnung der einzelnen Kristallfeldaufspaltungen der Zustände nimmt mit fallender Symmetrie ab. $10Dq$ ist aus optischen Spektren bekannt [6]. $\delta \geq 700 \text{ cm}^{-1}$ wird aus Suszeptibilitätsmessungen bestimmt (s. S. 16). Die C_{2h} -Störung wird sich in dieser Arbeit als klein gegen δ herausstellen (s.S. 45).

3) $\mathcal{H}_{\text{HF}} \approx 0.01 \text{ cm}^{-1} \ll \mathcal{H}_{\text{H}}$ wird mit dem Spinhamiltonian des Kerns gerechnet. Im Falle schneller Relaxation der Hüllenzustände, die hier vorausgesetzt wird, sieht der Kern die thermisch gemittelten Erwartungswerte für den EFG Tensor und das Magnetfeld.

$$\mathcal{H}_{\text{HF}} = \frac{1}{6} eQ \text{ Spur } (\overline{\mathcal{V}} J) - \mu_I (\overline{H_A} + \langle \overline{H_M} \rangle) \quad (11)$$

bestimmt die Eigenwerte und stationären Eigenzustände des

Kerns. Der Mittelwert $\langle \underline{H}_M \rangle$ soll mit $\underline{H}_1$ bezeichnet werden. Dann ist das gesamte Magnetfeld am Kernort $\underline{H}_1$ gleich

$$\underline{H}_I = \underline{H}_1 + \underline{H}_a.$$

4) Es sei noch zur Berechnung der Intensitäten der Mössbauer-spektren erwähnt, dass die endliche Absorberdicke (10 mg Fe/cm^2) vernachlässigt wird.

Die Bahndrehimpulsmatrizen L_i , $i = x, y, z$ der Molekülorbitale $|T_{2g}, m_T\rangle$, $|E_g, m_E\rangle$ bei kovalenten Bindungsverhältnissen erhält man über die Matrixelemente der Zustände $\{t_{2g}, e_g\}$ mit Hilfe des Wigner-Eckart Theorems. In kubischer Symmetrie (O_h) gibt es zwei reduzierte Matrixelemente für $\underline{L}$.

$$\begin{aligned} \langle T_{2g}, m_T | \underline{L} | T_{2g}, m'_T \rangle &= \chi_{TT} \langle t_{2g}, m_t | \underline{L} | t_{2g}, m'_t \rangle \\ \langle T_{2g}, m_T | \underline{L} | E_g, m_E \rangle &= \chi_{TE} \langle t_{2g}, m_t | \underline{L} | e_g, m_e \rangle \\ \langle E_g, m_E | \underline{L} | E_g, m'_E \rangle &= 0 \end{aligned}$$

In D_{3d} - bzw. C_{2h} -Störung der kubischen Symmetrie wird zwischen den reduzierten Matrixelementen der irreduziblen Unterräume des T_{2g} Zustandes nicht weiter differenziert. In dieser Näherung ist für kleine Mischwinkel ω im Unterraum $\{\varphi^+, \varphi^0\}$ der Bahndrehimpuls $\underline{L}$ proportional χ_{TT} . Für den Operator $\mathcal{L}_{ik}$ werden zusätzlich zwei weitergehende Vereinfachungen gemacht. Erstens wird angenommen, dass $\chi = \chi_{TT} = \chi_{TE}$ ist, und zweitens sei auch $L=2$ für die Molekülorbitale eine gute Quantenzahl, was um so besser erfüllt sein wird, je kleiner der kovalente Anteil in der Bindung ist. Dann berechnen sich die Matrixelemente von $\mathcal{L}_{ik}$ als Produkt der Matrizen L_i und L_k .

$$\underline{L}(\chi) = \chi \underline{L}(\chi=1), \quad \mathcal{L}_{ik}(\chi) = \chi^2 \mathcal{L}_{ik}(\chi=1) \quad (12)$$

Diese Näherungen werden am Fe^{2+} Ion von R. Ingalls [8] gemacht. χ ist ein Kovalenzparameter und im Falle rein ionischer Bindung gleich 1 und für kovalente Bindung kleiner als 1 [9]. Bei dem Fe^{2+} -Ion ist man für χ bisher auf Vermutungen angewiesen. R. Ingalls benutzte $\chi^2 = 0.80$, A.J. Noscik und

M. Kaplan [10] nehmen $\chi^2 = 0.95$ für das FFS an.

Das Kristallfeldproblem in C_{2h} -Symmetrie im Unterraum $\{\varphi^{\pm}, \varphi^0\}$ hat sechs Parameter, die nun angegeben werden können. Neben ω kommt noch ein weiterer Mischwinkel ϑ für die Eigenzustände von $\chi_K^{C_{2h}}$ hinzu:

$$\phi_0 = -\varphi^+ \sin \vartheta + \varphi^0 \cos \vartheta, \quad \phi_1 = \varphi^-, \quad \phi_2 = \varphi^+ \cos \vartheta + \varphi^0 \sin \vartheta \quad (13)$$

ϑ ist ein Fitparameter, der von der $\chi_K^{C_{2h}}$ -Störung der D_{3d} -Symmetrie abhängt: $\tan 2\vartheta = 2\langle \varphi^+ | \chi_K^{C_{2h}} | \varphi^0 \rangle / \delta$.

$\lambda = k \cdot \lambda_0$ definiert den Reduktionsfaktor k der Spinbahnkoppelungskonstanten λ .

Die Matrixelemente von $\chi_K = \chi_K^{O_h} + \chi_K^{D_{3d}} + \chi_K^{C_{2h}}$ sind:

$$\langle \phi_0 | \chi_K | \phi_0 \rangle = 0, \quad \langle \phi_1 | \chi_K | \phi_1 \rangle = \delta - a, \quad \langle \phi_2 | \chi_K | \phi_2 \rangle = \delta + a.$$

Der Hamiltonoperator des Kristallfeldes

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_K(\delta, a) + k \lambda_0 \underline{L}(\omega, \vartheta, \chi) \cdot \underline{S} \quad (14)$$

hängt dann von den sechs Konstanten $\delta, a, k, \omega, \vartheta, \chi$ ab.

Zur Auswertung der Messungen am FFS sind der Suszeptibilitätstensor χ und die Mössbauerspektren zu berechnen. Der χ -Tensor wird über die Definitionsgleichung

$$\chi \underline{H}_a = N \langle \underline{\mu} \rangle, \quad (N = 6.023 \cdot 10^{23} / \text{Mol}) \quad (15)$$

bestimmt unter der Nebenbedingung kleiner äusserer Felder ($H_a \rightarrow 0$). Im Falle des FFS sind die Tensorkomponenten bei $T = 4.2^\circ \text{K}$ für $H_a \leq 5 \text{ kG}$ bis auf 1% unabhängig von H_a .

Die Mössbauerspektren erfordern noch die Hyperfeinparameter $H_L \approx H_{sc}$ und H_C . In Feldern bis $H_a = 50 \text{ kG}$ ist die Quadrupolaufspaltung des FFS praktisch unabhängig vom Magnetfeld.

Deshalb werden die Mittelwerte der Tensorkomponenten des EFG $\langle \mathcal{V} \rangle_{ik} = V_{ik}$ bei $H_a = 0 \text{ kG}$ an die gemessene Quadrupolaufspaltung angepasst und nicht mit den magnetfeldabhängigen Zuständen der Hülle neu berechnet.

Die Eigenwerte von $\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} eQ \text{ Spur}(VJ)$ im $I = \frac{3}{2}$ Zustandsraum des ^{57}Fe sind:

$$E_{1,2} = \pm \frac{1}{4} eQ \sqrt{V_{zz}^2 + \frac{1}{3}(V_{xx} - V_{yy})^2 + \frac{4}{3}(V_{xy}^2 + V_{xz}^2 + V_{yz}^2)} \quad (16)$$

Der Grundzustand bleibt entartet ($J_{ik} = 0$). $\Delta E_Q = E_1 - E_2$ legt die anzupassende Proportionalitätskonstante $e^2 Q \langle r_Q^{-3} \rangle$ fest.

R. Ingalls [8] führte einen Reduktionsfaktor F ein. Dieser hängt mit dem Tensor $\mathcal{L}$ folgendermassen zusammen ($\langle \chi_{ik} \rangle = 1_{ik}$):

$$F = \sqrt{1_{zz}^2 + \frac{1}{3}(1_{xx} - 1_{yy})^2 + \frac{4}{3}(1_{xy}^2 + 1_{xz}^2 + 1_{yz}^2)} \quad (17)$$

Zunächst soll die Auswertung der Messungen mit $\omega = 0$, d.h. im $^5T_{2g}$ -Unterraum, durchgeführt werden. Auf Grund des P-Isomorphismus des T_{2g} -Zustandes bezüglich des Bahndrehimpulses $\underline{L}$ lassen sich folgende Zusammenhänge beweisen, die die Auswertung erheblich erleichtern [11].

1) Die allgemeine Transformation in dem dreidimensionalen reellen Raum $\{t_{2g}^+, t_{2g}^0\}$ ist eine Drehmatrix R . Sei $\{\psi_1\}$ eine beliebige Basis in T_{2g} , dann existiert R derart, dass $R \{t_{2g}^+, t_{2g}^0\} = \{\psi_1\}$. Sind nun die beiden Basen Eigenzustände der verschiedenen Hamiltonian $\mathcal{H}_K$ und $\mathcal{H}'_K$ mit gleichen Energieeigenwerten, dann gilt für die Suszeptibilitätstensoren χ und χ' : $\chi' = R \chi R^{-1}$.

In C_{2h} -Symmetrie mit einer C_{2y} -Achse hat R die Gestalt:

$$R = \begin{pmatrix} \cos \lambda & 0 & \sin \lambda \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \lambda & 0 & \cos \lambda \end{pmatrix}, \quad R \begin{pmatrix} t_{2g}^+ \\ t_{2g}^- \\ t_{2g}^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_2 \\ \phi_1 \\ \phi_0 \end{pmatrix} \quad (18)$$

Die Hauptwerte des χ -Tensors sind folglich ausser von der Temperatur T allein Funktionen von δ , a , k , χ und nicht von λ . In axialer Symmetrie ($a=0$) ist auch der χ -Tensor axial. Deshalb bleibt bei jeder Symmetrierniedrigung der χ -Tensor weiterhin axial, so lange nur $a=0$ gilt (zufällige Entartung der Bahnzustände).

2) Die Quadrupolaufspaltung hängt ebenfalls nicht von der speziellen Gestalt der Zustände ab, sondern ausser von T allein von δ , a , $\chi_k \cdot \lambda_0$. Dagegen ist die Drehung des Hauptachsensystems des EFG Tensors von der Drehmatrix R verschieden.

III. Zusammenstellung und Diskussion der Messergebnisse am FFS

Experimente am FFS und ihre Interpretation sollen kurz dargestellt werden und die nichtverstandenen Messergebnisse besondere Beachtung finden. Zuerst wird, um die Substanz vorzustellen, das Ergebnis der Neutronenbeugung an Einkristallen von W.C. Hamilton [12] angegeben.

Bei Zimmertemperatur hat Eisenfluosilikathexahydrat eine romboedrische Kristallstruktur. Die Konstanten der Einheitszelle sind: $a = 6.418 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $\alpha = 97.1^\circ \pm 0.1^\circ$. Die entsprechenden Parameter der hexagonalen Zelle - diese Basis wird in dieser Arbeit benutzt - sind: $a = 9.621 \text{ \AA}$, $c = 9.648 \text{ \AA}$ mit dem Fehler $0.008 \text{ \AA}$. Die Struktur lässt sich beschreiben als eine romboedrische Cäsiumchloridstruktur mit den Komplexen SiF_6^{2-} und $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ auf den Gitterplätzen. Der SiF_6^{2-} -Oktaeder ist regulär und der $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Oktaeder in Richtung der dreizähligen Achse (111 Richtung des Romboeders) gestreckt. Die Symmetrie des Gitters ist $R\bar{3}m$. Sie wird erzeugt durch Superposition von zwei Strukturen mit $R\bar{3}$ Symmetrie, die durch die Spiegelebenen auseinander hervorgehen oder durch die äquivalente Operation, eine Drehung um eine zur 111 Richtung parallelen Achse. Für die Wasseroktaeder beträgt der Drehwinkel 18° , während die SiF_6^{2-} -Oktaeder durch eine Drehung um 54° mit dem Spiegelbild zur Deckung kommen. Die beiden Orientierungen sind statistisch über den Kristall verteilt, und bis 90° K konnte W.C. Hamilton keine Überstruktur feststellen. Diesen Sachverhalt soll Abb.2 verdeutlichen.

L.C. Jackson [13] hat 1958 die magnetische Suszeptibilität an Einkristallen des FFS im Temperaturbereich $1.57^\circ\text{K} \leq T \leq 77^\circ\text{K}$ sorgfältig vermessen. Bis 4.2°K sind seine Ergebnisse in Tab.2 wiedergegeben. χ_L wurde der Abbildung aus [13] entnommen. Er findet einen axialen Suszeptibilitätstensor χ mit den Hauptwerten χ_L , $\chi_\perp$. Abb.3 zeigt die unabhängigen Messungen von T. Ohtsuka [14] 1959, in die die Messpunkte von χ_L aus [13] bis

4.2°K zusätzlich eingetragen worden sind.

T(°K)	χ_4 (expt.)	χ_4 (theor.)	χ_1 (expt.)	
1.57	0.0040	0.0005	0.66	e. m. u.
3.14	0.0092	0.0064	0.61	"
4.2	0.0171	0.0178	0.59	"

Tabelle 2: Suszeptibilitätsmessung von L.C. Jackson [13]. Die theoretischen Werte wurden in der Spinhamiltonnäherung berechnet.

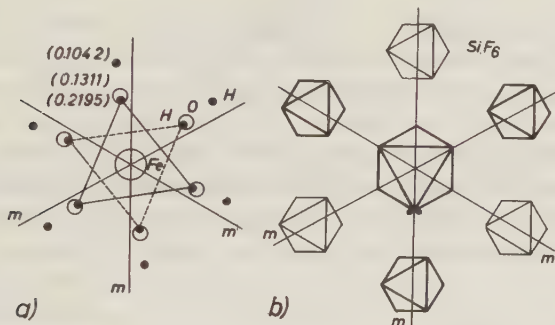


Abb.2: In a) und b) ist die Blickrichtung parallel der dreizähligen Achse. a) zeigt einen $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder und seine Lage zu den Spiegelebenen m . Seine mittlere Position ist in b) im Zentrum eingetragen (zwei Punkte sollen die beiden Orientierungen andeuten). Er ist umgeben von sechs SiF_6 -Oktaedern. Zwei weitere, ober- und unterhalb dem $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder, vervollständigen die Koordinationszahl 8. Sie sind in einer Position gezeigt, die zweite ist das Spiegelbild an m .

Während die Messungen von χ_1 bei tiefen Temperaturen bis zu 10% differieren, sind die Suszeptibilitäten parallel zur C_3 -Achse (χ_4) in besserer Übereinstimmung, wobei die Werte χ_4 aus Abb.3 entnommen und mit Tabelle 2 verglichen worden sind. Diese Autoren werten die Messungen im Spinhamiltonformalismus aus und

bestimmen unter Voraussetzung von D_{3d} -Symmetrie das Termschema (Abb.4), die Aufspaltung D und die g-Faktoren.

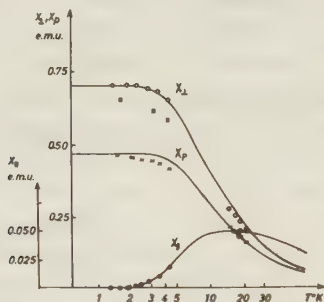


Abb.3: Suszeptibilitätsmessungen von T. Ohtsuka [14]. Die Kurven wurden im Spinhamiltonformalismus berechnet mit den Parametern $D=10.4 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\parallel}=2.00$, $g_{\perp}=2.14$. $\square$ sind ($\chi_{\perp}$)-Messpunkte von L.C. Jackson [13].

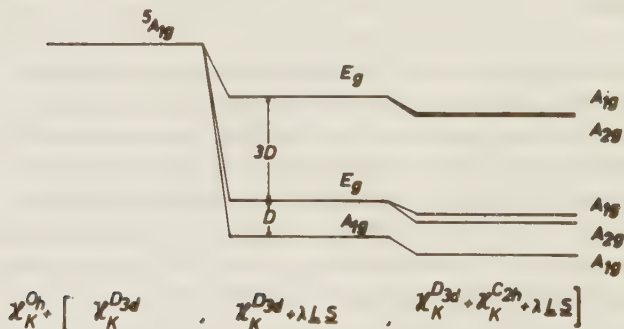


Abb.4: Energieniveauschema des Bahngrundzustandes $5A_{1g}$ nach Spinbahnaufspaltung $\lambda \underline{L} \underline{S}$. In Störungsrechnung 2. Ordnung ist der Energieabstand der beiden E_g Zustände in D_{3d} -Symmetrie $3D = 3 \cdot \lambda^2 / \delta$.

Eine kristallfeldtheoretische Berechnung des χ -Tensors veröffentlicht D. Palumbo [15] an Hand der Messungen von L.C. Jackson im gleichen Jahr. Sein Ergebnis ist die axiale Aufspaltung $\delta = 1200 \text{ cm}^{-1}$.

Auffällig ist die Diskrepanz zwischen dem gemessenen und theoretischen Wert von $\chi(1.57^\circ\text{K})$ (Tab.2). Der kleine theoretische Wert, der um eine Größenordnung von dem Messwert verschieden ist, ist eine Folge der angenommenen Axialsymmetrie des Kristallfeldes.

Wieder interessant wurde das FFS durch den Mössbauereffekt, da mit der relativ guten Kenntnis des Grundzustandes des Fe^{2+} -Ions im Kristallfeld es aussichtsreich schien, verbesserte Daten für das Quadrupolmoment des 14.4 keV-Niveaus vom ^{57}Fe zu erhalten. C.E. Johnson et. al. [16] veröffentlichten Anfang 1962 Mössbauermessungen im Temperaturbereich $4.2^\circ\text{K} \leq T \leq 290^\circ\text{K}$. mit polarisierter γ -Kernresonanzstrahlung. Sie bestätigten das positive Vorzeichen des Quadrupolmoments und gaben für Q den Betrag 0.12 barn an, der mit den von S. De Benedette et al. [17] (1961) an anderen Fe^{2+} -Salzen erhaltenen Wert von 0.1 barn gut übereinstimmte.

Die Messungen und Kristallfeldrechnungen in der Folgezeit hatten im wesentlichen das Ziel einer besseren Kenntnis des Grundzustandes vom Fe^{2+} -Ions und damit der Kristallfeldverhältnisse. H. Eicher [18] versuchte 1962 unter der Voraussetzung, dass das effektive Kristallfeld temperaturunabhängig ist, sowohl die Suszeptibilitätsdaten als auch die Quadrupolaufspaltung des Mössbauereffektes in ihrem Temperaturverlauf in einem axialen Kristallfeld zu erklären. Er findet als Bestwerte $\delta/\lambda_0 = 7$ und $Q = 0.15 \text{ barn}$.

R. Ingalls [8] gibt in seiner umfangreichen Arbeit 'Electric Field Gradient Tensor in Ferrous Compounds' einen Fit an, in dem auch Kovalenzeffekte zugelassen werden. Mit den Annahmen $k = \chi$, $\chi^2 = 0.80$ erhält R. Ingalls: $\delta = 760 \text{ cm}^{-1}$, $Q = 0.29 \text{ barn}$. Dabei sind der EFG des Gitters abgeschätzt und Sternheimer-Abschirmeffekte berücksichtigt worden.

Den Gitterbeitrag zum EFG haben A.J. Nozik und M. Kaplan [10] 1967 im einzelnen berechnet. Dabei verwendeten sie die für freie Moleküle bekannte Ladungsverteilung in den Gittersummen. Für das FFS erhalten sie einen Beitrag zur Quadrupolaufspaltung von -0.02 ± 0.01 mm/s, der gegen 3.6 mm/s vernachlässigt werden kann. Zur Berechnung von Q benutzen sie die Kristallfelddaten von D. Palumbo [15] und stellen den Fit von R. Ingalls [8] in Frage. Diese Kritik stützt sich auf die Molekülorbitalrechnungen von R.G. Shulman und S. Sugano [19] 1963, die die Bindungsverhältnisse im $(\text{NiF}_6)^{4-}$ Komplex des KNiF_3 zufriedenstellend berechnen können. Insbesondere werden in diesem Beispiel die $\langle r_Q^{-3} \rangle$ - und λ -Erwartungswerte durch die Kovalenz nicht reduziert, wie R. Ingalls in seiner Arbeit annahm. A.J.Nozik et al. einigen sich auf $Q = 0.20$ barn. Nachdem R.I. Collins 1965 [20] am Beispiel des Ferrocen mit Hilfe des Mössbauereffektes an Pulverabsorbern in äusseren Magnetfeldern das Vorzeichen des Feldgradienten bestimmen konnte, bestätigten R.W. Grant et al. [21] 1966 mit dieser Methode das Vorzeichen von eQV_{zz} am FFS. Die Voraussetzung für diese Messung ist das Verschwinden der magnetischen hyperfeinen Wechselwirkung ($\langle \underline{H}_M \rangle = 0$). Da $\langle \underline{H}_M \rangle$ proportional $\langle \underline{p} \rangle$ ist, wird am FFS bei hinreichend hohen Temperaturen diese Bedingung annähernd erfüllt. R.W. Grant et al. messen bei $T = 29^\circ\text{K}$ und $H_a = 55$ kG und finden bereits das charakteristische Spektrum von R.I. Collins.

Die quantitative Deutung der Mössbauerspektren im äusseren Magnetfeld bei tiefen Temperaturen führte C.E. Johnson [1] 1967 vor. Die FFS Einkristallmessungen in äusseren Magnetfeldern verschiedener Richtung lassen sich im Spinhamiltonformalismus gut verstehen. Durch diese Messungen wird der $\langle r_L^{-3} \rangle$ -Erwartungswert direkt zugänglich. $\langle r_{sc}^{-3} \rangle \approx \langle r_L^{-3} \rangle$ sind gegenüber dem theoretischen Wert des freien Fe^{2+} Ions [5] nach C.E. Johnson um ca. 20% reduziert. Damit wäre auch eine Reduzierung von $\langle r_Q^{-3} \rangle$ gegeben, die A.J. Nozik et al. [10]

ausschliessen zu können glaubten. Mit der üblichen Annahme $\langle r_L^{-3} \rangle \approx \langle r_Q^{-3} \rangle$ erhält C.E. Johnson für das Quadrupolmoment $Q = 0.18$ barn. Das Fermikontaktfeld wird in dieser Fe^{2+} -Substanz berechnet zu $H_C = -210$ kG. Das bedeutet eine Reduktion von ca. 25 % gegenüber dem theoretischen Wert [5].

Es bleiben jedoch einige quantitative Unstimmigkeiten bestehen, die sich nicht auf die Spinhamiltonnäherung zurückführen lassen. Die gemessenen Magnetfelder der hyperfeinen Wechselwirkung $\underline{H}_I$ sind antiparallel zum äusseren Feld $\underline{H}_a = 30$ kG und haben die Werte:

$$H_{a\perp} = 30 \text{ kG}, \quad H_{i\perp}(4.2^\circ K) = -150 \text{ kG}$$

$$H_{a\parallel} = 30 \text{ kG}, \quad H_{i\parallel}(4.2^\circ K) = -14.1 \text{ kG}, \quad H_{i\parallel}(1.8^\circ K) = -2.2 \text{ kG}$$

($\parallel, \perp$ zur C_3 Achse des Kristalls).

Da $H_{i\parallel} = -H_C \langle S_z^2 \rangle$ gilt (im Spinhamiltonformalismus) und für $T = 1.8^\circ K$, $H_{a\parallel} = 30$ kG der theoretische Erwartungswert

$\langle S_z^2 \rangle = - \chi_{zz} H_a / (Ng_{\parallel} \mu_B) \approx -0.002$ sehr klein ist, sollte das

Feld $H_{i\parallel} \approx -0.5$ kG statt -2.2 kG sein. Der zu kleine theoretische $\langle S_z^2 \rangle$ -Erwartungswert ist bereits bei den Suszeptibilitätsmessungen auf Seite 16 bemerkt worden. Diese Diskrepanz in den $H_{i\parallel}$ Feldern lässt sich auch nicht erklären, wenn man eine schlechte Orientierung der C_3 -Achse des Einkristalls in Richtung $\underline{H}_a$, wie C.E. Johnson einräumt, gelten lässt. Das Gegenteil ist der Fall. Sei $\underline{H}_a = 30 \text{ kG} \cdot \underline{h}$ um φ gegen die z Achse $\parallel C_3$ verdreht. $\underline{H}_I$ ist von der Richtung $\underline{h}$ des dem Betrage nach konstanten äusseren Feldes abhängig. In guter Näherung gilt in der xz -Ebene:

$$\underline{H}_I = \begin{pmatrix} H_{i\perp} & 0 \\ 0 & H_{i\parallel} \end{pmatrix} \underline{h}, \quad \underline{h} = \begin{pmatrix} \sin \varphi \\ \cos \varphi \end{pmatrix} \quad |1|$$

Das effektive Feld am Kernort $\underline{H}_I = \underline{H}_I + \underline{H}_a$ ist dann:

$$\underline{H}_I = \begin{pmatrix} (H_{i\perp} + 30 \text{ kG}) \cdot \sin \varphi \\ (H_{i\perp} + 30 \text{ kG}) \cdot \cos \varphi \end{pmatrix}, \quad H_{i\perp} \approx -150 \text{ kG}, \quad H_{i\parallel} \approx -0.5 \text{ kG} \quad (19)$$

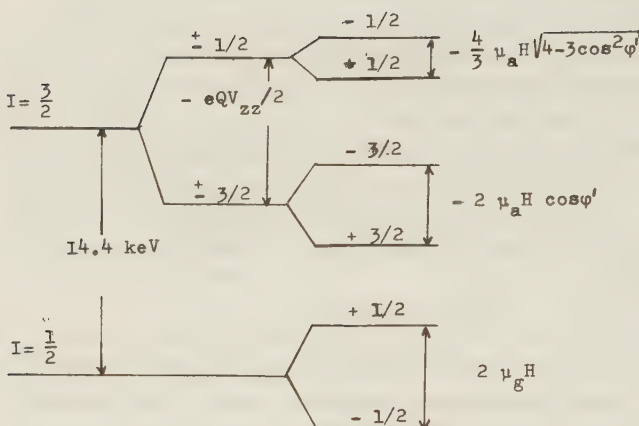


Abb.5: HFS Aufspaltung des ^{57}Fe Grundzustandes (g) und des 14.4 keV Niveaus (a). Die magnetische Energie ist klein gegen die elektrische und wird in Störungsrechnung 1. Ordnung angegeben. φ ist der Winkel zwischen der Hauptachse (V_{zz}) des axialen EFG-Tensors und dem Magnetfeld $\underline{H}$.

Der Grundzustand des ^{57}Fe Kerns spaltet gemäss $2|\underline{H}_I \cdot \underline{\mu}_g|$, der angeregte Zustand des $I_z = + \frac{3}{2}$ Niveaus in Störungsrechnung ($|\underline{H}_I \cdot \underline{\mu}_a| \ll |eQV_{zz}|$) mit $2|\underline{H}_{Iz} \cdot \underline{\mu}_a|$ auf (Abb.5). Der Linienabstand des Übergangs $|3/2, \pm 3/2\rangle \rightarrow |1/2, \pm 1/2\rangle$ ist $\Delta(\varphi) = 2 \{ |\underline{H}_I \cdot \underline{\mu}_g| + |\underline{H}_{Iz} \cdot \underline{\mu}_a| \}$ und in der Näherung kleiner Winkel φ eine wachsende Funktion:

$$\Delta(\varphi) = 2 (|\mu_a| + |\mu_g|) \cdot (29.5 + 80 \varphi^2) \text{ kG} \quad (20)$$

$|\underline{H}_{Iz}| (1.8^\circ \text{K})$ ist also eher noch kleiner als der theoretische Wert.

Zu diesem Widerspruch kommt noch hinzu, dass die ausserordentlich breiten Resonanzlinien des $H_{a1} = 30 \text{ kG}$ Mössbauerspektrums unverständlich sind. Im Falle $H_{a1} = 30 \text{ kG}$, $T = 1.8^\circ \text{K}$ haben die beiden Einzellinien, deren Aufspaltung im Vorhergehenden dis-

kutiert worden ist, eine Halbwertsbreite von $\Gamma \approx 0.45 \text{ mm/s}$. Ein 1 mm dicker Einkristall ($\hat{=} 40 \text{ mg Fe/cm}^2$), wie C.E. Johnson ihn verwendet, führt nach den Tabellen von S. Margulies [22] höchstens auf eine Verbreiterung von $\Gamma/2\Gamma_0 \approx 1.4$, so dass $0.45 \text{ mm/s} \approx 2.2\Gamma_0$ nur durch die schlechte Auflösung der Apparatur erklärt werden kann. Die fünf Mössbauerlinien des H_{a1} -Spektrums haben sogar Halbwertsbreiten von $\Gamma \approx 0.65 \text{ mm/s}$. Wenn die Auflösung der Apparatur in beiden Fällen gleich gut gewesen ist, liegt der Verdacht nahe, dass es sich gar nicht um ein einziges Spektrum, sondern um eine Überlagerung mehrerer Spektren handelt. Es gibt also möglicherweise relativ zur Beobachtungsrichtung verschiedene Fe Plätze im FFS Einkristall.

Das bedeutet, dass die Mössbauermessungen bei tiefen Temperaturen in axialer Symmetrie grundsätzlich nicht zu verstehen sind. Die Suszeptibilitätsmessung von C.E. Jackson [13] $\chi_{\text{H}}(1.57^\circ\text{K}) = 0.0040 \text{ e.m.u.}$, die um den Faktor 10 grösser war als der theoretische Wert unter der Voraussetzung axialer Symmetrie des Kristallfeldes, bekommt insofern eine grössere Glaubwürdigkeit, als auf Grund der Theorie der Messwert bezweifelt wurde, wie es E. König [23] 1967 tut. Seine neuen Computerfits der Messungen von L.C. Jackson im $5\text{T}_{2\text{g}}$ -Unterraum des 5D Zustandes und axialer Störung zeigen, dass die Kristallfelddaten nicht eindeutig sind und selbst im Temperaturbereich $T \leq 4.2^\circ\text{K}$ ein befriedigender Fit mit einem temperaturunabhängigen Kristallfeld nicht möglich ist.

Es gibt weitere Messungen, die zu widersprüchlichen Aussagen für die Struktur der $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Komplexe im FFS führen.

Bei 4.2°K studierte D.B. Utton [3] 1970 die Protonenresonanzfrequenzen der Wassermoleküle im FFS. Die Auswertung stützt sich auf den in [13] gemessenen axialen χ -Tensor. Die Strukturergebnisse, die völlig von den bei W.C. Hamilton [12] für $T \geq 90^\circ\text{K}$ angegebenen verschieden sind, lassen sich wie folgt zusammenstellen (vergl. Abb. 2 und 6):

a.) Der Kristall hat eine C_3 -Achse.

b.) Es gibt zwei Typen von H_2O Molekülen (Abb.6a).

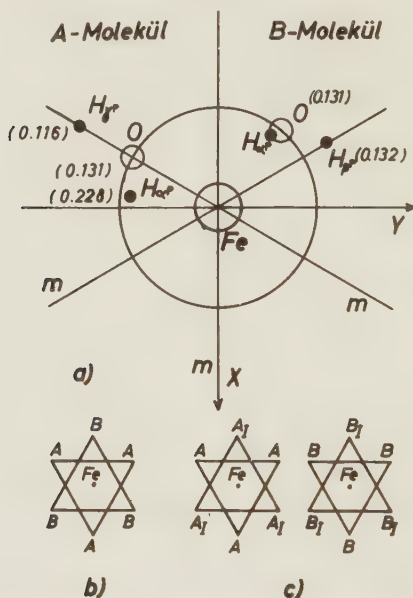


Abb.6: Ergebnisse der Protonresonanzmessungen von D.B. Utton [3].

α , β , γ sind die Protonplätze, O der Sauerstoffplatz.

a) Die beiden H_2O Moleküle (A,B) sind in die zur C_3 -Achse senkrechte Ebene projiziert. Bei Spiegelsymmetrie m kommen noch die Spiegelbilder A_m , B_m hinzu. Die z-Koordinate der Atome ist in Klammern angegeben.

b) Mögliche $Fe(H_2O)_6^{2+}$ -Struktur, wenn die Inversion I kein Symmetrieelement ist. Blickrichtung ist die C_3 -Achse. Moleküle, die durch eine C_3 -Operation auseinander hervorgehen, sind miteinander verbunden.

c) Als Folge der Inversion gibt es zwei Oktaedertypen aus den Molekülen A und B (A_I , B_I gehen aus A,B durch I hervor). Die mögliche Spiegelsymmetrie erzeugt noch deren Spiegelbilder.

Je nach Symmetrieelementen, die neben der C_3 -Achse noch vorhanden sind, gibt es mehrere Möglichkeiten für die Struktur der Wasseroktaeder (s. Text zur Abb.6).

Die Inversion I, die nach Abb.6c verschiedene Oktaeder zur Folge hätte, wird durch die Mössbauermessung ($H_a=0$ kG) ausgeschlossen. Das Quadrupoldublett des FFS (Abb.7) bei 4.2°K hat natürliche Halbwertsbreiten der Einzellinien, so dass die EFG Tensoren der beiden Oktaeder praktisch gleich sein müssten. Das ist bei den gemessenen Lagen (Abb.6a) der H_2O -Moleküle unwahrscheinlich. Ein Ergebnis der Protonresonanzmessung zusammen mit der Mössbauermessung ohne äusseres Feld wäre folglich die erhebliche Symmetrieeberniedrigung des Kristalls bei 4.2°K gegenüber der Zimmertemperatur Struktur.

Nach den Mössbauermessungen von C.E. Johnson [1], die im Spinhamiltonformalismus gedeutet wurden, war eine exakte Computerauswertung im $5T_{2g}$ Raum des Kristallfeldes überfällig. Zusammen mit sorgfältigen Messungen an Pulverabsorboren ist diese Arbeit 1971 von H. Spiering, R. Zimmermann, G. Ritter [2] nachgeholt worden. In Tabelle 3 sind die Hyperfeinkonstanten $H_L/2\mu_B = \langle r_L^{-3} \rangle$ und H_C aus dem Fit beider Rechnungen zusammengestellt.

Autoren	$\langle r_L^{-3} \rangle$	H_C
C.E. Johnson [1]	$3.5 a_0^{-3}$	-210 kG
H. Spiering [2]	$2.4 a_0^{-3}$	-200 kG
theor.Wert [5]	$4.8 a_0^{-3}$	-275 kG

Tabelle 3: Gegenüberstellung der gefitteten mit den theoretischen Hyperfeinkonstanten.

Die Kristallfeldparameter für die exakte Rechnung wurden der Arbeit von E. König [23] entnommen ($\delta = 1000 \text{ cm}^{-1}$, $\kappa = 1$ - rein ionische Bindung). Die Reduktion von H_C und $\langle r_L^{-3} \rangle$ relativ zu den Werten für das freie Ion zeigt die Fragwürdigkeit dieses Fits an. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, dass in axialer Symmetrie (Abb.7e) einige Besonderheiten der Pulver-

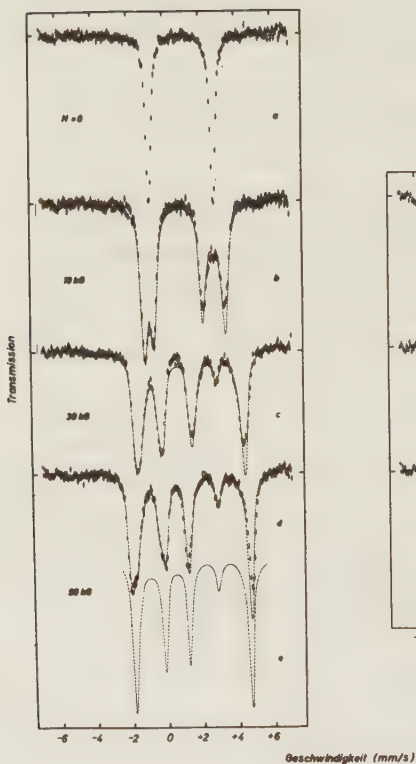


Abb. 7

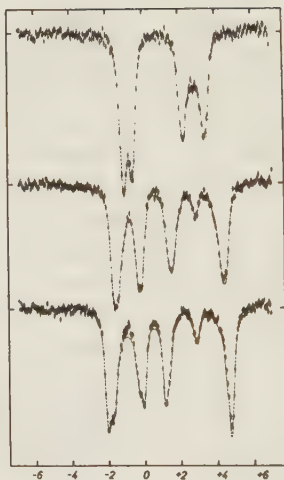


Abb. 8

Mössbauerspektren bei 4.2°K in Abhängigkeit vom äusseren Magnetfeld H_a parallel zur Beobachtungsrichtung. Die gestrichelt eingezeichneten Linien sind theoretische Spektren. Abb. 7b,c,d zeigt den Fit in C_{2h} -Symmetrie des Kristallfeldes mit der Nebenbedingung eines axialen Suszeptibilitätstensors und 7e zum Vergleich ein Spektrum in D_{3d} -Symmetrie. Der Fit mit nicht-axialem Suszeptibilitätstensor ist in Abb. 8 eingezeichnet.

spektren gar nicht erhalten werden können. Bessere Übereinstimmung wird erzielt mit einem axialen χ -Tensor, dessen Achsensystem um die C_{2y} -Achse um ca. 3° gedreht ist (Abb.7d). Die Asymmetrie der Absorptionslinien wird gut wiedergegeben. Die Aufrechterhaltung eines axialen χ -Tensors in C_{2h} -Symmetrie bedeutet den unwahrscheinlichen Fall zufälliger Entartung der Zustände ϕ_1, ϕ_2 (s.S. 11), so dass tatsächlich die Arbeit [2] ein Hinweis auf nichtaxiale Symmetrie der $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder mit nichtaxialem χ -Tensor ist.

Dieser Vermutung wurde nachgegangen. Abb.8 zeigt die gemessenen Spektren von Abb.7 mit einem Fit, der die zufällige Entartung nicht mehr als Nebenbedingung hat. Für $2a = 130 \text{ cm}^{-1}$ werden nicht nur die Asymmetrie, sondern auch die Höhe der Absorptionslinien richtig wiedergegeben.

Der Tensor χ' für dieses Kristallfeld $\{ \delta = 1000 \text{ cm}^{-1}, a = 65 \text{ cm}^{-1}, k = \kappa = 1 \}$ ist nicht axial: $\chi'_{xx} / \chi'_{yy} = 1.50$. Sein Hauptachsensystem ist um die C_{2y} -Achse um $\vartheta = -3^\circ 20'$ gedreht und das Hauptachsensystem des EFG ($\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} = 0.15$) um $\vartheta = 1^\circ$ (Abb.9). Die Magnetfelder H_{ix} und H_{iy} sind in einem Feld $H_a = 30 \text{ kG}$ in x-bzw. y-Richtung um 20 kG verschieden: $\Delta H_{xy} = |H_{ix} - H_{iy}| \approx 20 \text{ kG}$. ΔH_{xy} bewirkt eine Verbreiterung der Absorptionslinien, die zur beobachteten Abnahme der Linienhöhe führt.

Die Übereinstimmung von Rechnung und Messung in Abb.8 ist gut, doch sind die Kristallfeldparameter völlig unbrauchbar sowohl wegen der Annahme rein ionischer Bindung als auch, weil die Hyperfeinkonstanten völlig unrealistisch sind. Das bedeutet umgekehrt, dass der Fit der Mössbauerspektren nicht eindeutig sein kann. Als Information enthalten sie im wesentlichen die Drehung ϑ und ΔH_{xy} .

Das Ergebnis der Fits der Mössbauerspektren in C_{2h} -Symmetrie steht im direkten Widerspruch zu der Interpretation der Suszeptibilitäts- und Protonresonanzmessungen. Während man bei den Suszeptibilitätsdaten durch die Annahme, dass nur der

Mittelwert (zeitlicher oder räumlicher) ein axialer χ -Tensor ist, den Widerspruch beseitigen kann, ist dagegen die Protonenresonanzmessung mit dem Mössbauereffekt vergleichbar, in dem der Einfluss jeder Umgebung des Fe^{2+} Ions getrennt sichtbar wird. Die charakteristischen Messzeiten τ , die Kernspinpräzessionszeit, sind auch von gleicher Grössenordnung.

(Protonenresonanz: $\hbar/\tau \approx 1\mu_K \cdot 5 \text{ kG}$ und Mössbauereffekt: $\hbar/\tau \approx 0.1\mu_K \cdot 100\text{kG}$).

Der Widerspruch kann also nur dadurch beseitigt werden, dass man die Protonenresonanzmessungen mit einem nichtaxialen χ -Tensor zu verstehen versucht. Die C_3 -Symmetrie, die D.B. Utton findet, wird dadurch gesichert, dass mit dem Tensor χ auch $C_3 \chi C_3^{-1}$ und $C_3^2 \chi C_3^{-2}$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorhanden sind. Der Suszeptibilitätstensor des Einkristalls $\chi^m = \frac{1}{3} (\chi + C_3 \chi C_3^{-1} + C_3^2 \chi C_3^{-2})$ ist dann axial, wie es die Messung fordert.

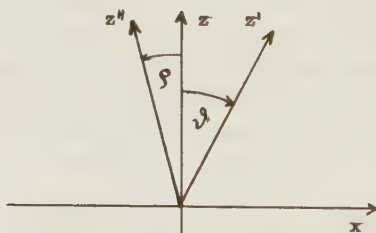


Abb.9: Das Achsensystem $S(x,y,z)$ ist festgelegt durch die Symmetrie des FFS Kristalls. Die z -Achse ist parallel der C_3 -Achse, und die x -Achse liegt in einer Spiegelebene. S' , S'' sind die Hauptachsensysteme des Suszeptibilitäts- und EFG- Tensors. In C_{2y} -Symmetrie ist $y=y'=y''$.

Die Schwierigkeiten von L.C. Jackson, E. König und C.E. Johnson erscheinen mit dieser Hypothese in einem anderen Licht. So ist der gemessene Tensor χ^m einem einzigen Kristallfeld gar nicht zuzuordnen, wie es bisher alle Autoren versuchten.

Der Messwert $\chi^m(1.57^\circ\text{K}) = 0.0040$ e.m.u. von L.C. Jackson [13] wird verständlich. Der gemessene Tensor χ^m hat die Komponenten:

$$\begin{aligned}\chi_{xx}^m &= \chi'_{xx} + \chi'_{yy} - (\chi'_{xx} - \chi'_{zz}) \sin^2 \vartheta \approx \chi'_{xx} + \chi'_{yy} \\ \chi_{zz}^m &= \chi'_{zz} + (\chi'_{xx} - \chi'_{zz}) \sin^2 \vartheta\end{aligned}\quad (21)$$

Setzt man $\chi_{xx}^m(1.57^\circ\text{K}) = 0.66$ e.m.u. [13] und $\chi'_{xx}/\chi'_{yy} = 1.50$ (s.S. 24) ein, dann ist $\chi_{zz}^m = \chi_{zz}^{\text{ax}} + 0.0025$ e.m.u. $\gg \chi_{zz}^{\text{ax}}$, wenn χ_{zz}^{ax} den theoretischen Wert in axialer Symmetrie bezeichnet.

Das innere Feld H_{IH} im äusseren Feld $H_{\text{aH}} = 30$ kG der Mössbauer-messung von C.E. Johnson [1] stellt sich jetzt folgendermassen dar (Abb.9). Die Aufspaltung Δ ist eine Funktion von ϑ, ϑ' .

$$\Delta(\vartheta, \vartheta') = 2 \{ |H_{\text{I}} \cdot \mu_g| + |H_{\text{IZ}} \cdot \mu_a| \} \quad (22)$$

Setzt man in Gleichung (19) $\varphi = \vartheta' = -3^\circ 20'$, dann erhält man H_{I} im S' System des χ' Tensors. Die Projektion auf die z' Achse des EFG Tensors ist:

$$H_{\text{IZ}} = H_{\text{I}} \cdot \begin{pmatrix} \sin(\vartheta - \vartheta) \\ \cos(\vartheta - \vartheta) \end{pmatrix}$$

Mit diesen Gleichungen wird

$$\Delta(\vartheta = 1^\circ, \vartheta' = -3^\circ 20') / 2(|\mu_a| + |\mu_g|) = 29.3 \text{ kG.}$$

C.E. Johnson hat $\Delta \hat{=} 27.8$ kG gemessen. In axialer Symmetrie ist von 29.5 kG ausgegangen worden. Der erzielte Effekt durch die neue Hypothese ist klein, geht aber im Gegensatz zu der Annahme einer schlechten Orientierung des Einkristalls wenigstens in die richtige Richtung.

Bevor eine systematische Auswertung der Mössbauer-messungen geschehen kann, muss gezeigt werden, dass die Protonresonanz-messungen von D.B. Utton mit dieser Hypothese nicht im Widerspruch stehen. Das soll im nächsten Abschnitt geschehen.

IV. Auswertung der Protonresonanzspektren mit dem

$$\text{Suszeptibilitätstensor } \chi^m = \frac{1}{3} (\chi + c_3 \chi c_3^{-1} + c_3^2 \chi c_3^{-2})$$

Mit den Protonresonanzfrequenzen wird der Betrag des Magnetfeldes am Ort des Protons gemessen. Das Magnetfeld $\underline{H}$ ist die Summe aller Dipolbeiträge $\Delta \underline{H}$ der Fe^{2+} -Ionen im äusseren Magnetfeld $\underline{H}_a = \underline{H}_a \cdot \underline{h}$ und dem Magnetfeld selbst: $\underline{H} = \underline{H}_a + \Delta \underline{H}$. Der Beitrag $\Delta \underline{H}$ ist sowohl von dem Dipolmoment $\underline{p}$ der Fe^{2+} -Ionen, d.h. von dem χ -Tensor, als auch von der Lage des Protons abhängig. Da wegen der breiten Resonanzen ΔH um ca. 10% schwankt (s. D.B. Utton [3]), sollen kleine Effekte bezüglich des χ -Tensors und der Protonkoordinaten von vornherein keine Berücksichtigung finden. Es werden also die Drehung ($\sim 3^\circ$) des Hauptachsensystems des Suszeptibilitätstensors und die Abweichung der Protonkoordinaten von der axialen Symmetrie nicht berücksichtigt. Diese Abweichungen sind sicher klein, da bereits die axiale Störung der kubischen Symmetrie nur gerade messbare Koordinatenänderungen zur Folge hat [12] und die Matrixelemente der C_{2h} -Störung $\propto \frac{1}{10}$ der D_{3d} -Störung sind. Der Dipolbeitrag wird in zwei Teilen behandelt, nämlich dem Beitrag des Fe^{2+} -Ions im Zentrum des Wasseroktaeders, zu dem das Proton gehört, und der Summe über die übrigen Fe^{2+} -Ionen auf Gitterplätzen mit den Koordinaten $\underline{R}_1$. Mit den Bezeichnungen der Abb.10 erhält man für ΔH ($\Delta H \approx \Delta \underline{H} \cdot \underline{h}$, weil $|\underline{H} - \underline{H}_a| \ll |\underline{H}_a|$ ist [3]):

$$\Delta H \approx \frac{3(\underline{p} \cdot \underline{r})(\underline{r} \cdot \underline{h})}{r^5} - \frac{\underline{p} \cdot \underline{h}}{r^3} + \sum_1 \left(\frac{3(\underline{p}_1 \cdot \underline{r}_1)(\underline{r}_1 \cdot \underline{h})}{r_1^5} - \frac{\underline{p}_1 \cdot \underline{h}}{r_1^3} \right) \quad (23)$$

Hinzugefügt werden muss noch ein Hyperfeinfeld $\underline{H}_{\text{ex}}$ (exchange field), das dem Spinerwartungswert $\underline{S}$ am Ort des Protons proportional ist und durch kovalente Bindungsanteile übertragen wird. Es wird hier, wie in [3], angenommen, dass

$$\underline{H}_{\text{ex}} \sim \underline{S} \sim \underline{p} ; \quad \underline{H}_{\text{ex}} = h_{\text{ex}} \cdot \underline{p} / r^3 \text{ gilt, d.h. } h_{\text{ex}} \text{ ist ein}$$

Skalar. Die Summe in der Modulation des Magnetfeldbetrages $\Delta H = \Delta H_0 + \sum \Delta H_1$ erstreckt sich über die Fe^{2+} -Ionen in der Lorentzkugel, die D.B. Utton zu $r=20 \text{ \AA}$ wählte. Das Depolarisationsfeld, abhängig von der Probenform, und das Lorentzfeld hat D.B. Utton bereits in der Auftragung der Messergebnisse in Abb.11a₁,b₁ berücksichtigt.

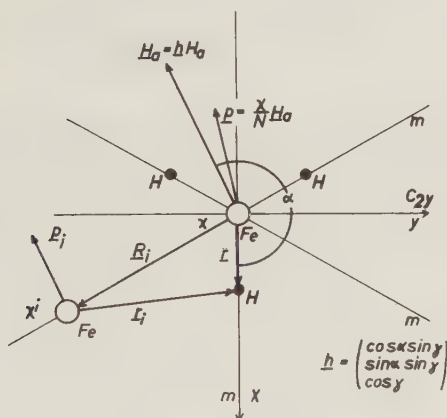


Abb.10: Die Papierebene ist senkrecht zur C_3 -Achse. Der Koordinatenursprung wird von einem Fe^{2+} -Ion besetzt. Sein χ -Tensor, Dipolmoment $\underline{p}$ und der Radiusvektor $\underline{r}$ des zugeordneten Protons vom Wasserstoffatom H (hier in der Spiegelebene) sind im Gegensatz zu den Fe^{2+} -Ionen in der Umgebung nicht indiziert. Eine Spiegelebene fällt mit der x-Achse zusammen. Zu jeder Beobachtungsrichtung $\underline{h}$ parallel dem äusseren Feld $\underline{H}_a$ gibt es zusätzlich die Beobachtungsrichtungen $C_3\underline{h}$ und $C_3^2\underline{h}$, entsprechend den drei Orientierungen des χ -Tensors.

Für $\chi_{ii} |\underline{H}_a| / (r^3 \cdot N)$ soll die Abkürzung $\bar{\chi}_i$ verwendet werden ($N = 6.023 \cdot 10^{23} / \text{Mol}$). $\bar{\chi}_i$ erinnert an den Suszeptibilitätstensor, dessen kleine Nichtdiagonalelemente im Kristallsystem (Abb.10) unberücksichtigt bleiben (s.S. 27). Das Feld ΔH_0 ist ($\mathcal{K} = 1 - h_{ex}$):

$$\begin{aligned} \Delta H_0 = \sin^2 \gamma \{ & \sin^2 \alpha (\bar{\chi}_x - \bar{\chi}_y) - 3(\bar{\chi}_x r_x^2 - \bar{\chi}_y r_y^2) \\ & + \cos \alpha \sin \alpha (3(\bar{\chi}_x + \bar{\chi}_y) r_x r_y + \bar{\chi}_x (3r_x^2 - \mathcal{K} r^2) \\ & - \bar{\chi}_y (3r_y^2 - \mathcal{K} r^2)) \} / r^2 \\ & + \cos \gamma \sin \gamma \{ 3(\bar{\chi}_x + \bar{\chi}_z) r_x \cos \alpha + 3(\bar{\chi}_y + \bar{\chi}_z) r_y \sin \alpha \} r_z / r^2 \\ & + \bar{\chi}_z (3r_z^2 - \mathcal{K} r^2) / r^2 \end{aligned} \quad (24)$$

ΔH_i hängt von der Orientierung des Tensors χ^i des i-ten Fe^{2+} -Ions ab, die unbekannt ist. Da jedoch $\sum \Delta H_i$ wesentlich kleiner als ΔH_0 ist, soll hier näherungsweise χ^i durch den Mittelwert χ^m ersetzt werden. Kovalente Anteile der Nachbarionen sind null, so dass $\mathcal{K}_i = 1$ für alle i ist. ΔH_i ergibt sich aus ΔH_0 durch Ersetzen von $r \rightarrow r_i$, $\bar{\chi}_x, \bar{\chi}_y \rightarrow \bar{\chi}_i H_a / (r_i^3 \cdot N)$.

D.B.Utton hat das Magnetfeld $\underline{H}_a$ in zwei Ebenen variiert. Einmal in der Papierebene (x,y-Ebene) von Abb.10, also senkrecht zur C_3 -Achse, zum anderen in der y,z-Ebene. Aus der Messung in der x,y-Ebene ($\gamma = 90^\circ$, $\underline{h} = \underline{h}(\alpha)$) muss D.B.Utton auf zwei nicht-äquivalente Protonlagen in den Spiegelebenen schliessen (Abb.6a), die zu den zwei verschiedenen H_2O -Molekültypen führen. Es kann in sehr guter Übereinstimmung mit den Messpunkten gezeigt werden, dass mit einem nichtaxialen χ -Tensor eine Protonlage in den Spiegelebenen die charakteristischen β^p - und γ^p -Kurven aus Abb.11a₁ erzeugt. Dazu werden die Gleichungen für $\gamma = 90^\circ$ und $\underline{r} = r(\cos \beta \sin \delta, \sin \beta \sin \delta, \cos \delta)$ noch einmal in anderer Form aufgeschrieben.

$$\Delta H = -\frac{1}{2} \sqrt{A_1^2 + B_1^2} \cos 2(\alpha + \delta_L) + C_L \quad (25)$$

Dabei gilt für die Abkürzungen:

$$\begin{aligned}
A_{\perp} &= 3\sin^2\vartheta (\bar{x}_x + \bar{x}_y) \cos\beta \sin\beta + a_{\perp} \\
B_{\perp} &= \mathcal{K}(\bar{x}_x - \bar{x}_y) - 3\sin^2\vartheta (\bar{x}_x \cos^2\beta - \bar{x}_y \sin^2\beta) - b_{\perp} \\
C_{\perp} &= \frac{1}{2} B_{\perp} + \bar{x}_x (3\sin^2\vartheta \cos^2\beta - \mathcal{K}) + c_{\perp} \\
A_{\perp} / \sqrt{A_{\perp}^2 + B_{\perp}^2} &= \sin 2\delta_{\perp}, \quad B_{\perp} / \sqrt{A_{\perp}^2 + B_{\perp}^2} = \cos 2\delta_{\perp}
\end{aligned} \quad (26)$$

$a_{\perp}$, $b_{\perp}$, $c_{\perp}$ sind die Gitterbeiträge aus $\sum_i \Delta H_i$.

$$\begin{aligned}
a_{\perp} &= (\chi_{\perp} \cdot H_a / N) \sum_i 6 r_{ix} \cdot r_{iy} / r_i^5 \\
b_{\perp} &= (\chi_{\perp} \cdot H_a / N) \sum_i 3 (r_{ix}^2 - r_{iy}^2) / r_i^5 \\
c_{\perp} &= (\chi_{\perp} \cdot H_a / N) \sum_i (3r_{ix}^2 - r_i^2) / r_i^5
\end{aligned} \quad (27)$$

Ein Proton in der Spiegelebene hat in D_{3d} Symmetrie (diese Näherung wurde für die Protonkoordinaten gemacht) sechs äquivalente Lagen: ϑ , $\beta=0$, $\pm 120^\circ$ und $\pi-\vartheta$, $\beta+180^\circ$. Da ΔH von $\sin^2\vartheta$, $\sin^2\beta$ und $\sin 2\beta$ abhängt, ergeben die drei Lagen, die durch Inversion entstehen, nichts Neues.

$a_{\perp}(\beta = \pm 120^\circ)$ lässt sich durch $a_{\perp}(\beta=0)$, $b_{\perp}(\beta=0)$, $c_{\perp}(\beta=0)$ ausdrücken, dadurch dass man die entsprechende Koordinatentransformation anwendet. Beachtet man noch, dass wegen der Spiegelsymmetrie $a_{\perp}(\beta=0)=0$ ist, dann erhält man leicht:

$$a_{\perp}(\pm 120^\circ) = \mp \frac{\sqrt{3}}{2} b_{\perp}^0 \quad (b_{\perp}^0 = b_{\perp}(\beta=0))$$

und entsprechend:

$$\begin{aligned}
b_{\perp}(\pm 120^\circ) &= -\frac{1}{2} b_{\perp}^0 \\
c_{\perp}(\pm 120^\circ) &= c_{\perp}^0 - \frac{3}{4} b_{\perp}^0
\end{aligned} \quad (28)$$

Die Bestimmungsstücke der ΔH -Kurven ($A_{\perp}$, $B_{\perp}$, $C_{\perp}$) nehmen dann folgende Form an:

$$\begin{aligned}
A_{\perp}^0 &= 0 \\
B_{\perp}^0 &= -3\sin^2\vartheta \bar{x}_x + \mathcal{K}(\bar{x}_x - \bar{x}_y) - b_{\perp}^0 \\
C_{\perp}^0 &= \frac{3}{2} \sin^2\vartheta \bar{x}_x - \frac{\mathcal{K}}{2} (\bar{x}_x + \bar{x}_y) + c_{\perp}^0 - \frac{1}{2} b_{\perp}^0
\end{aligned} \quad (29a)$$

$$\begin{aligned}
A_{\perp}^{+120^{\circ}} &= \mp \left(\frac{\sqrt{3}}{4} 3 \sin^2 \vartheta (\bar{\chi}_x + \bar{\chi}_y) + \frac{\sqrt{3}}{2} b_{\perp}^0 \right) \\
B_{\perp}^{+120^{\circ}} &= -\frac{3}{4} \sin^2 \vartheta (\bar{\chi}_x - 3 \bar{\chi}_y) + \mathcal{K} (\bar{\chi}_x - \bar{\chi}_y) + \frac{1}{2} b_{\perp}^0 \quad (29b) \\
C_{\perp}^{+120^{\circ}} &= \frac{3}{8} \sin^2 \vartheta (\bar{\chi}_x + 3 \bar{\chi}_y) - \frac{\mathcal{K}}{2} (\bar{\chi}_x + \bar{\chi}_y) + c_{\perp}^0 - \frac{1}{4} b_{\perp}^0
\end{aligned}$$

Ein Proton in der Spiegelebene hat drei $\Delta H(\alpha)$ -Kurven zur Folge mit den Amplituden

$$\frac{1}{2} |B_{\perp}^0| \quad \text{und} \quad \frac{1}{2} \sqrt{(A_{\perp}^{+120^{\circ}})^2 + (B_{\perp}^{+120^{\circ}})^2}, \quad \text{wobei sich}$$

die beiden letzteren im Vorzeichen der Phasenverschiebung unterscheiden: $\delta_{\perp}^{120^{\circ}} = -\delta_{\perp}^{-120^{\circ}}$. Die Phase erhält man aus den Amplitudenverhältnissen:

$$\sin(\pm 2 \delta_{\perp}^{+120^{\circ}} + 30^{\circ}) = B_{\perp}^0 / 2 \sqrt{(A_{\perp}^{+120^{\circ}})^2 + (B_{\perp}^{+120^{\circ}})^2} \quad (30)$$

Identifiziert man die Amplitude $\frac{1}{2}|B^0|$ mit den Kurven des β^P -Protons und entsprechend die Amplitude für $\beta = \pm 120^{\circ}$ mit den Kurven des γ^P -Protons (Abb. 11a₁), so berechnet sich die Phase zu $\delta_{\perp}^{+120^{\circ}} \approx \mp 34^{\circ}$. Das bedeutet eine Phaseverschiebung gegen die β^P -Kurven von $\pm 4^{\circ}$. Abb. 11b₁ zeigt neu angepasste β^P, γ^P -Kurven mit einer Phasenverschiebung der beiden γ^P -Kurven, die sich durch die Lage der Resonanzfrequenzen geradezu aufdrängt.

Die sechs Gleichungen (29) legen die vier Variablen ϑ, r (mittlere Lage in D_{3d} -Symmetrie des Protons in einer Spiegelebene), $\bar{\chi}_x / \bar{\chi}_y, \mathcal{K}$ eindeutig und widerspruchsfrei fest. Dabei ist der χ^{m} -Tensor von L.C. Jackson [13] verwendet worden.

$$\vartheta = 71.5^{\circ}, \quad r = 2.88 \text{ \AA}, \quad \bar{\chi}_x / \bar{\chi}_y = 1.54, \quad \mathcal{K} = 0.53$$

Die Gittersummation über $r = 20 \text{ \AA}$ wurde mit dem Computer durchgeführt.

Der $\chi_{xx} / \chi_{yy} = \bar{\chi}_x / \bar{\chi}_y$ -Wert ist innerhalb der Fehler gleich demjenigen, der aus dem Mössbauerspektrum gewonnen wurde, um die Linienverbreiterungen bei $H_a = 30 \text{ kG}$ zu erreichen. Diese Übereinstimmung macht die Hypothese sehr wahrscheinlich.

Bemerkenswert ist, dass bereits die Messung der $\Delta H(\alpha)$ -Kurven die Protonlage und das Hyperfeinfeld H_{ex} eindeutig bestimmen.

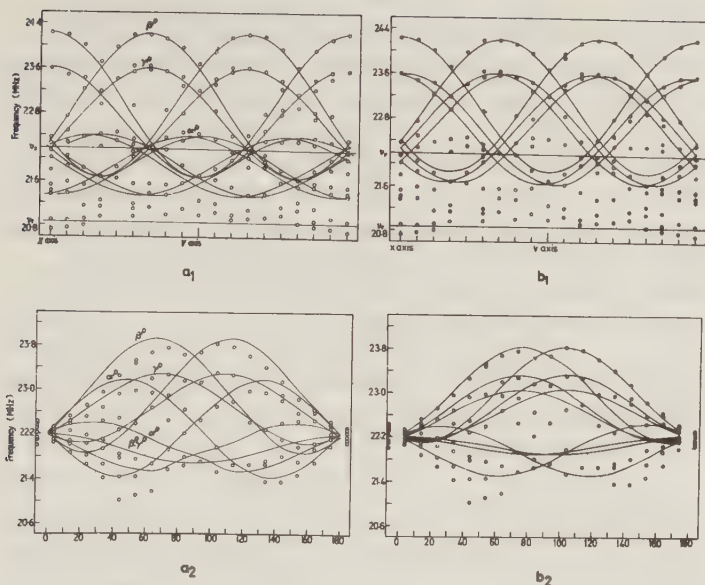


Abb.11: Rotationsmuster der Protonresonanzfrequenzen um die C_3 -Achse in a_1) und um die x -Achse (s. Abb.10) in a_2) gemessen von D.B. Utton [3]. Die Kreise sind die experimentellen Werte, die um den Betrag des Entmagnetisierungsfeldes korrigiert worden sind. In a_1), a_2) sind die Fitkurven unter Verwendung eines axialen Suszeptibilitätstensors von D.B. Utton eingezeichnet, der drei Protonlagen $\alpha^P, \beta^P, \gamma^P$ unterscheidet. b_1), b_2) zeigen den Fit für einen nichtaxialen Suszeptibilitätstensor der (β^P, γ^P) -Kurven, die von einem einzigen Proton in den Spiegelebenen erzeugt werden. ν_f ist die Resonanzfrequenz im äusseren angelegten Magnetfeld des ^{19}F -Kerns.

In der Auswertung von D.B. Utton mit einem axialen χ -Tensor konnte erst zusammen mit den $\Delta H(\gamma)$ -Kurven bei festem α die Lage des Protons (β^P oder γ^P Protons) gefunden werden. Insbesondere führte der gleichzeitige Fit der $\Delta H(\alpha)$ - und $\Delta H(\gamma)$ -Kurven nicht auf eine gute Übereinstimmung mit den Messungen, wie in Abb. 11a₂ deutlich zu sehen ist. Die hier postulierten Vorstellungen überzeugen gerade deshalb, weil die $\Delta H(\gamma)$ -Kurven für die oben berechneten Protonkoordinaten sich von selbst in guter Übereinstimmung mit den Messungen befinden (Abb. 11b₂).

Die $\Delta H(\gamma)$ -Kurven berechnen sich folgendermassen:

$$\begin{aligned}\Delta H(\gamma) &= -\frac{1}{2} \sqrt{A_1^2 + B_1^2} \cos 2(\gamma + \delta_1) + C_1 \\ A_1 &= 3 \cos \delta_1 \sin \delta_1 \{ (\bar{\chi}_x + \bar{\chi}_z) \cos \alpha \cos \beta + (\bar{\chi}_y + \bar{\chi}_z) \sin \alpha \sin \beta \} + a_1 \\ B_1 &= H(\alpha, \beta, \delta_1^\beta, \gamma=90^\circ) - \bar{\chi}_z (3 \cos^2 \delta_1 - 1) + b_1 \\ C_1 &= \bar{\chi}_z (3 \cos^2 \delta_1 - 1) + c_1 + \frac{1}{2} B_1 \\ A_1 / \sqrt{A_1^2 + B_1^2} &= \sin 2\delta_1, \quad B_1 / \sqrt{A_1^2 + B_1^2} = \cos 2\delta_1\end{aligned}\quad (31)$$

Wie aus Abb. 10 hervorgeht, gibt es drei Ebenen, in denen das H_a -Feld rotiert ($\alpha = 90^\circ, \pm 30^\circ$), und drei Protonlagen $\beta = 0^\circ, \pm 120^\circ$, so dass formal neun Fälle zu unterscheiden sind. Zunächst sind wieder die Gitterbeiträge in Beziehung zueinander zu setzen:

$$\begin{aligned}a_1 &= (\chi_1 + \chi_{zz}) H_a / N \sum_i 3 r_{iz} (r_{ix} \cos \alpha + r_{iy} \sin \alpha) / r_i^5 \\ b_1 &= -\chi_{zz} H_a / N \sum_i (3 r_{iz}^2 - r_i^2) / r_i^5 \\ c_1 &= -b_1\end{aligned}\quad (32)$$

b_1 und c_1 sind unabhängig von α und β .

$$\begin{aligned}a_1(\alpha = \pm 30^\circ, \beta = 0^\circ) &= \frac{\sqrt{3}}{2} a^0, \quad a_1^0 = a_1(\alpha = 90^\circ, \beta = 0^\circ) \\ a_1(\pm 30^\circ, \mp 120^\circ) &= -\frac{\sqrt{3}}{2} a^0 \\ a_1(\mp 30^\circ, \mp 120^\circ) &= 0 \\ a_1(90^\circ, \mp 120^\circ) &= \mp \frac{\sqrt{3}}{2} a^0\end{aligned}\quad (33)$$

B_1 ist im wesentlichen durch $\Delta H(\alpha, \beta, \delta_1^\beta, \gamma=90^\circ)$ gegeben, da

- $\bar{\chi}_z(3\cos^2\vartheta - 1) \approx 3$ Gaus und $b_{\parallel} = -c_{\parallel} \approx -1$ Gaus sind, wie die Rechnung erweist. Für $A_{\parallel}(\alpha, \beta)$ gibt es fünf Funktionen:

$$\begin{aligned} A_{\parallel}(90^\circ, 0^\circ) &= \frac{\sqrt{3}}{2} a_{\parallel}^0 \\ A_{\parallel}(90^\circ, \pm 120^\circ) &= \pm \frac{\sqrt{3}}{2} (3\cos\vartheta \sin\vartheta \bar{\chi}_y + a_{\parallel}^0) \\ A_{\parallel}(\pm 30^\circ, 0^\circ) &= \frac{\sqrt{3}}{2} (3\cos\vartheta \sin\vartheta \bar{\chi}_x + a_{\parallel}^0) \\ A_{\parallel}(\pm 30^\circ, \pm 120^\circ) &= -\frac{\sqrt{3}}{2} \left[(\bar{\chi}_x + \bar{\chi}_y) \frac{3}{2} \cos\vartheta \sin\vartheta + a_{\parallel}^0 \right] \\ A_{\parallel}(\pm 30^\circ, \mp 120^\circ) &= -\frac{\sqrt{3}}{2} 3\cos\vartheta \sin\vartheta (\bar{\chi}_x + \bar{\chi}_y) \end{aligned} \quad (34)$$

Die Inversion ($\gamma \rightarrow \pi - \gamma, \alpha \rightarrow \alpha + \pi$) erzeugt noch zusätzlich die an der $\gamma=90^\circ$ -Achse in Abb.10b₂ gespiegelten Kurven.

Es ist sehr schwierig die ΔH -Kurven des α^P Protons in Abb.10a₁ zu diskutieren, da die Kurven sich sehr stark überlagern. Es ist hier nicht versucht worden und kann höchstens an Hand der Originalmessungen geschehen.

Die Auswertung zeigt, dass das Verständnis der Protonresonanzmessungen mit nichtaxialem χ -Tensor möglich ist. Die Anpassung an die Messdaten gelingt sogar noch besser. Gleichzeitig wird die komplizierte Struktur vermieden, die durch die Forderung nach zwei H_2O -Molekültypen aus der Auswertung mit axialem χ -Tensor entstand. Die Hypothese führt auf ein H_2O -Molekül und damit einen Oktaedertyp für den $Fe(H_2O)_6^{2+}$ -Komplex.

V. Auswertung der Suszeptibilitätsmessungen und Mössbauerspektren

Der mathematische Apparat in Abschnitt II ist in Algol programmiert worden. Dadurch dass viele Einzelprobleme von Hand durchgerechnet und damit allgemeine Prozeduren vermieden worden sind, reduziert sich die Rechenzeit auf ein erträgliches Mass. So wird der $\mathcal{H}_{\text{HF}}$ -Hamiltonian im Spinraum für $I = \frac{3}{2}$ und $\frac{1}{2}$ und der $\mathcal{H}_{\text{H}}$ -Hamiltonian im ${}^5\text{A}_{1\text{g}}$ -Unterraum von Hand diagonalisiert. Die Zeitersparnis ist erheblich und macht sich besonders vorteilhaft bei Pulvermittellungen für die Mössbauerspektren bemerkbar. Insgesamt sind ca. 6 Stunden Rechenzeit auf einem CD 3000 Rechner für die reine Auswertung benötigt worden.

A. Auswertung im ${}^5\text{T}_{2\text{g}}$ -Unterraum des ${}^5\text{D}$ -Zustandes

Zur Auswertung der Mössbauerspektren sollen nur solche Kristallfelddatensätze zugelassen werden, die bereits mit den Suszeptibilitätsmessungen und mit dem Ergebnis aus den Protonresonanzmessungen verträglich sind. Der gemessene Tensor χ^{m} hängt mit dem Tensor χ' , der durch das Kristallfeld bestimmt wird, über die Gleichung $\chi^{\text{m}} = \frac{1}{3}(\chi' + C_3\chi'_3{}^{-1} + C_3^2\chi'_3{}^{-2})$ zusammen. Daraus folgt das Gleichungssystem (21):

$$\begin{aligned} 2\chi_{\perp}^{\text{m}} &= \chi'_{\text{xx}} + \chi'_{\text{yy}} - (\chi'_{\text{xx}} - \chi'_{\text{zz}})\sin^2\vartheta \approx \chi'_{\text{xx}} + \chi'_{\text{yy}} \\ \chi_{\parallel}^{\text{m}} &= \chi'_{\text{zz}} + (\chi'_{\text{xx}} - \chi'_{\text{zz}})\sin^2\vartheta \end{aligned}$$

$\chi_{\parallel}^{\text{m}}$ wird der Tabelle 2 von L.C. Jackson [13] entnommen, während $\chi_{\perp}^{\text{m}}$ nur durch die verschiedenen Messresultate in [13] und [14] begrenzt sein soll. Nun besteht die Schwierigkeit, dass $\vartheta = -3^{\circ}20'$ mit unbrauchbaren Kristallfelddaten (s.S. 22) und $\chi'_{\text{xx}}/\chi'_{\text{yy}} = 1.54$ mit $\chi_{\perp}^{\text{m}}$ aus der Tabelle 2 erhalten worden ist. Beide Werte können daher nur als Startwerte für Gleichung (21) gelten. Dann ist:

$$\chi'_{\text{zz}}(4.2^{\circ}\text{K}) = 0.0147 \text{ e.m.u.}, \quad \chi'_{\text{zz}}(1.57^{\circ}\text{K}) = 0.0014 \text{ e.m.u.}$$

Da in ${}^5T_{2g}$ sowohl χ' als auch die Quadrupolaufspaltung nicht von den Zuständen abhängen (also unabhängig von λ sind - s.S. 11); bleiben die Parameter δ , a , k , χ übrig. Folgende vier Gleichungen legen Datensätze eindeutig fest:

$$k = 1, (0.95, 0.90, \chi)$$

$$f = \frac{1}{\chi \cdot F} = 1.1, (1.2, \dots, 1.8)$$

$$2 \chi_L^m(1.57^\circ K) = 1.320, (1.325, \dots, 1.400) \text{ e.m.u.}$$

$$\chi_{II}(4.2^\circ K) = 0.0147 \text{ e.m.u.}$$

Die Parameter δ , a , χ werden durch Interpolation erhalten aus Tabellen für $\chi'_I(4.2^\circ K)$, $\chi'_L(1.57^\circ K)$ und f im Wertebereich $0.85 \leq \chi \leq 1$, $0 \leq 2a \leq 150 \text{ cm}^{-1}$, $500 \text{ cm}^{-1} \leq \delta \leq 1200 \text{ cm}^{-1}$. Von Fall zu Fall ist die Schrittweite so gewählt worden, dass die Rechengenauigkeit bei $1/2$ % bleibt.

Zur Bestimmung der Hyperfeinkonstanten H_L , H_C werden die Einkristallmessungen von C.E. Johnson [1] herangezogen.

$$H_a = 30 \text{ kG: } H_{II} = -14.1 \text{ kG, } H_{IL} = -150 \text{ kG}$$

Die Funktionen $H_{II}(H_L, H_C)$ und $H_{IL}(H_L, H_C)$ erhält man sofort an Hand der Überlegungen auf Seite 19, 26 (Abb.9). Sei H_{iz} das Feld am Kernort, das durch $H_a = 30 \text{ kG}$ || e_z induziert wird, dann gilt für H_{II} die Gleichung (22):

$$2 \{ -\mu_a(H_{iz} + H_a e_z) e_z + \mu_g |H_{iz} + H_a e_z| \} = 2(-\mu_a + \mu_g)(-14.1 + H_a)$$

Diese Gleichung stellt eine lineare Beziehung zwischen H_L und H_C her: $H_L = H_L(H_C)$. Jedes Wertepaar $(H_C, H_L(H_C))$ ergibt die richtige Aufspaltung des $(|\frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \rightarrow |\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \rangle)$ -Übergangs im $H_a = 30 \text{ kG}$ -Spektrum. H_C wird festgelegt durch den Schwerpunkt der Absorptionslinien im Pulverspektrum oder Einkristallspektrum ($H_a = 30 \text{ kG}$), das eine Überlagerung von drei Spektren entsprechend den drei Orientierungen der Fe^{2+} -Plätze zum Feld H_a ist. Die Rechnung zeigt, dass die Anpassung der Schwerpunkte der Absorptionslinien gut gelingt, wenn man $H_{II} = \frac{1}{2}(|H_{Ix}| + |H_{Iy}|)$ setzt, so dass ein Fit von H_C durch wiederholtes Rechnen der Pulverspektren vermieden werden konnte. Die zweite Gleichung

für H_L und H_C ist also: $-150 \text{ kG} = \frac{1}{2}(|H_{1x}| + |H_{1y}|)$.

Die inneren Felder H_1 sind Funktionen der Zustände, d.h. von $\mathcal{J}$. Bei festem k, f werden H_L, H_C in Abhängigkeit von $\chi'_1(1.57^\circ\text{K})$ und $2.5^\circ \leq -\mathcal{J} \leq 3.5^\circ$ berechnet. Der Fit der Mössbauerspektren, ausgeführt in diesem zweiparametrischen Feld $(\chi'_1, \mathcal{J})$, ergibt, dass, unabhängig von k und $f, \mathcal{J} = -3^\circ$ und

$\Delta H_{xy}(H_L, H_C) = (|H_{1x}| - |H_{1y}|) = 20 \text{ kG}$ Asymmetrie und Verbreiterung der Absorptionslinien im Pulverspektrum gut wiedergeben. Die Übereinstimmung der gerechneten und gemessenen Spektren ist dann von der Genauigkeit wie in Abb.8. Auf eine nachträgliche Korrektur des χ -Tensors wird verzichtet, da die Änderung zum Startwert von $\Delta\mathcal{J} = 20', 10 \text{ }^\circ\text{o}$ der Differenz von χ^m_{zz} und χ'^m_{zz} , vergleichbar mit dem Messfehler von C.E. Jackson ist.

Auch die Abweichung von $\chi'_{xx}/\chi'_{yy} = 1.58$ (dieser Quotient ist für alle Datensätze mit $k \geq \mathcal{K}$ innerhalb ± 0.02 konstant) vom Startwert 1.54 ist vernachlässigbar aus dem gleichen Grunde. $\chi'_L(4.2^\circ\text{K})$ und $\chi'_L(1.57^\circ\text{K})$ bewegen sich in engen Grenzen, die innerhalb der Messungen von C.E. Jackson und T. Ohtsuka liegen.

$$0.625 \text{ e.m.u.} \leq \chi'_L(4.2^\circ\text{K}) \leq 0.635 \text{ e.m.u.}$$

$$0.665 \text{ e.m.u.} \leq \chi'_L(1.57^\circ\text{K}) \leq 0.675 \text{ e.m.u.}$$

Der Hauptwert des χ -Tensors (χ'_{zz}) bei 1.57°K ist $0.0005 \text{ e.m.u.} \leq \chi'_{zz} \leq 0.0008$. Der Wert $\chi'^m_{zz} = 0.0014 \text{ e.m.u.}$ (s.S. 35) ist um den Faktor zwei grösser jedoch innerhalb des Fehlers, der von C.E. Jackson zu $40 \text{ }^\circ\text{o}$ auf $\chi^m_{zz} = 0.0040 \text{ e.m.u.}$ angegeben wird.

Der Effekt für H_{1H} fällt in der Spinhamiltonnäherung sehr klein aus (s.S. 26). Die exakte Rechnung verbessert die Übereinstimmung: $28.4 \text{ kG} \leq H_{1H} \leq 28.7 \text{ kG}$. Das ist merklich weniger als 29.5 kG , die in axialer Symmetrie verständlich sind, jedoch noch mehr als die $27.8 \pm 0.2 \text{ kG}$ aus der Messung von C.E. Johnson. Dieser verbleibende quantitative Unterschied lässt sich in C_{2h} -Symmetrie und bei schneller Relaxation nicht verstehen.

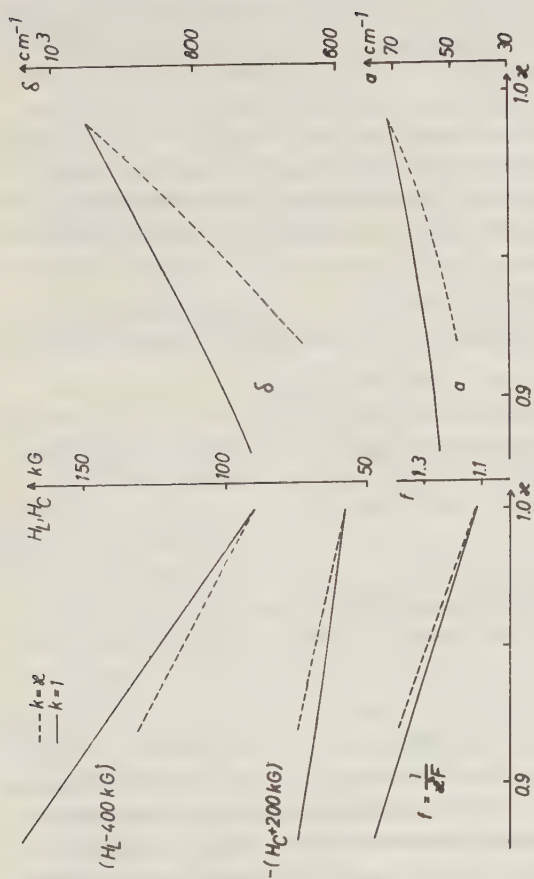


Abb.12: Die Ergebnisse der Auswertung des FFS Kristallfeldes (δ , a) im $^5T_{2g}$ -Zustand, der Hyperfeinparameter H_L, H_C und dem Reduktionsfaktor der Quadrupolaufspaltung $f = 1/x^2 F$ sind aufgetragen über dem Kovalezenparameter x . Der Reduktionsfaktor k der Spinbahnkopplung ($\lambda = k\lambda_0$) ist $k=1$ und $k=2$ für die gestrichelten Kurven. Dabei sind alle Kurven bis zu den Schranken $|H_C| \leq 275 \text{ kg}$ oder $H_L/k \leq 600 \text{ kg}$ gezeichnet.

B. Auswertung in 5D ($|\omega| \leq 2^\circ$)

In 5D kommt noch in der auf Seite 7 beschriebenen Näherung der Parameter ω (Mischwinkel der beiden E_g -Unterräume in D_{3d} -Symmetrie) hinzu. Da im wesentlichen die Tendenz der Kristallfeldparameter in Abhängigkeit von ω untersucht werden soll, wurde $|\omega|$ auf 2° beschränkt. $\omega = 0$ bedeutet, dass die einfache Beziehung zwischen dem Mischwinkel der Zustände ($\mathcal{J}$) in C_{2h} -Symmetrie und der Drehung des Hauptachsensystems des χ -Tensors ($\mathcal{J}_\chi$), nämlich $\mathcal{J}_\chi = \mathcal{J}$ (s.S. 11), zerstört wird. Für kleine Winkel lässt sich jedoch die Proportionalität von $\mathcal{J}$ und $\mathcal{J}_\chi$ zeigen und der Faktor ausrechnen:

Im Unterraum $\{\varphi^+, \varphi^0\}$ haben die Bahndrehimpulsmatrizen $L_x^{\mathcal{J}}, L_y^{\mathcal{J}}, L_z^{\mathcal{J}}$ folgende Gestalt ($\underline{L}^{\mathcal{J}} = R(\mathcal{J})\underline{L}R(\mathcal{J})^{-1}$, R aus Gleichung 19):

$$L_x^{\mathcal{J}} = \mathcal{A}(\omega)i \begin{pmatrix} \varphi^+ & \varphi^- & \varphi^0 \\ 0 & \sin \mathcal{J} & 0 \\ -\sin \mathcal{J} & 0 & -\cos \mathcal{J} \\ 0 & \cos \mathcal{J} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi^+ \\ \varphi^- \\ \varphi^0 \end{pmatrix} \quad L_y^{\mathcal{J}} = \mathcal{A}(\omega)i \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$L_z^{\mathcal{J}} = \mathcal{A}(\omega)i \begin{pmatrix} 0 & -\cos \mathcal{J} & 0 \\ \cos \mathcal{J} & 0 & -\sin \mathcal{J} \\ 0 & \sin \mathcal{J} & 0 \end{pmatrix} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}(\omega) &= \cos \omega - \sqrt{2} \sin \omega \\ \gamma(\omega) &= \cos \omega (\cos \omega + 2\sqrt{2} \sin \omega) \end{aligned} \quad (36)$$

Im Falle $\omega=0$ gelten die Besonderheiten des ${}^5T_{2g}$ -Zustandsraumes. Der ${}^5A_{1g}$ -Zustand nach Spinbahnkopplung $\lambda \underline{L} \underline{S}$ wird im wesentlichen bestimmt durch die Matrixelemente $(L_x^{\mathcal{J}})_{23} = -(L_x^{\mathcal{J}})_{32} = -i\mathcal{A}(\omega)\cos \mathcal{J}$ und $(L_z^{\mathcal{J}})_{23} = -(L_z^{\mathcal{J}})_{32} = -i\gamma(\omega)\sin \mathcal{J}$ (Störungsrechnung 1. Ordnung).

Setzt man $\mathcal{A}(\omega)\cos \mathcal{J} = g(\omega)\cos \mathcal{J}_\chi$, $\gamma(\omega)\sin \mathcal{J} = g(\omega)\sin \mathcal{J}_\chi$ und verfälscht die Matrixelemente $(L_{x,z}^{\mathcal{J}})_{12}, (L_{x,z}^{\mathcal{J}})_{21}$ so, dass formal die Matrizen $g(\omega) \cdot L_{x,z}^{\mathcal{J}}$ in $\lambda \underline{L} \underline{S}$ verwendet werden, dann ist der

Fehler für die ${}^5A_{1g}$ Zustände klein. Für kleine Winkel $\mathcal{J}$ (Vernachlässigung von $\mathcal{J}^2$) ist ausserdem $g(\omega) = \alpha(\omega)$, so dass man genau die Matrizen $\underline{L}^{\mathcal{J}}$ erhält, auf die die Besonderheiten des ${}^5T_{2g}$ Zustandsraumes zutreffen. Dabei gilt: $\gamma(\omega)\mathcal{J} = \alpha(\omega)\mathcal{J}_{\chi}$ oder

$$\mathcal{J}_{\chi} = (1 + 3\sqrt{2}\omega)\mathcal{J}. \quad (37)$$

Da $|\omega| \leq 2^\circ$ einer Beimischung des 5E_g -Zustandes in oktaedrischer Symmetrie durch die D_{3d} -Störung von wenigen Prozent entspricht, kann die Auswertung im ${}^5T_{2g}$ -Raum bis auf die Korrektur des Drehwinkels $\mathcal{J}$ übernommen werden. Die Asymmetrie des χ -Tensors bleibt fast unverändert. Ebenso ändern sich die Schranken für $\chi^m(T)$ und $H_{i||}$ nur unwesentlich.

In Abb.13 sind für $k=\chi$ und $\omega = \pm 2^\circ$ die Kristallfeldparameter aufgetragen. Der allgemeine Trend in Abhängigkeit von ω der Kristallfeldparameter, der in den Abbildungen 12 und 13 festzustellen ist, lässt sich qualitativ voraussagen.

Die L_x - und L_y -Matrizen sind proportional $\chi \cdot \alpha(\omega)$. Da die Mischmatrixelemente zum ${}^5A_{1g}$ - (φ^0)-Zustand von L_x , L_y gross gegen die von L_z sind (s. Gleichung 35), ist $\lambda L_z S_z$ klein gegen $\lambda(L_x S_x + L_y S_y)$. Im wesentlichen wird also der effektive Kovalenzparameter $\chi_{\text{eff}} = \chi \cdot \alpha(\omega)$ den Grundzustand bestimmen, d.h. die χ Skala ist um den Faktor $\alpha(\omega)$ gestaucht.

Trägt man für verschiedene k -Werte H_L/k über H_C auf, dann stellt man fest, dass H_L/k von k im wesentlichen unabhängig ist. Dieser Zusammenhang versteht sich in Störungsrechnung 2. Ordnung und axialer Symmetrie folgendermassen:

Der Energieabstand D vom Grundzustand-Singulett zum nächst höheren Dublett, $D = \lambda^2/\delta$ (Abb.4), wird durch den Hauptwert des Suszeptibilitätstensors $\chi_{||}$ allein festgelegt [13]. Ausserdem gilt $L_{||} = 0$, $L_{\perp} = \frac{2\delta}{\lambda} S_{\perp}$.

Die magnetischen Hyperfeinfelder sind, wenn man die Spin-Dipol Wechselwirkung vernachlässigt:

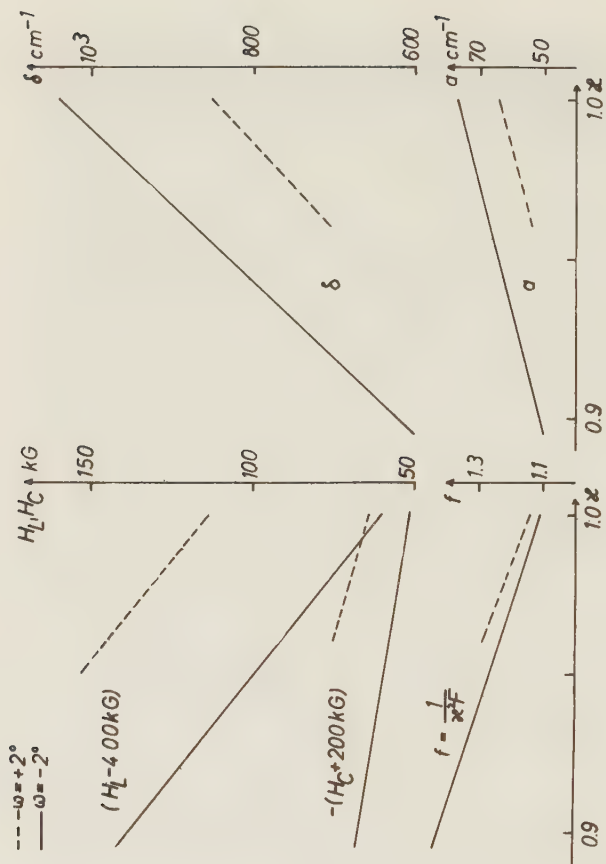


Abb.13: Auswertung des PFS im ⁵D-Zustandsraum für $\omega = -2$ und $\omega = +2$ (gestrichelte Kurven). Der Reduktionsfaktor k ist in beiden Fällen gleich x gesetzt worden (vergl. Abb.12).

$$H_{11} = -(H_L \langle L_z \rangle + H_C \langle S_z \rangle), \quad H_{10} = -H_C \langle S_z \rangle$$

$$H_{11} = -(H_L \cdot \frac{2D}{\lambda} + H_C) \langle S_z \rangle.$$

H_{11} bleibt unverändert, solange H_L/λ konstant ist. Reduktion von λ um den Faktor k ergibt also bei festem H_C , D:

$H_L(k=1) = H_L(k)/k$. Diese Beziehung wird auch mit der exakten Rechnung in C_{2h} -Symmetrie innerhalb 1 % Genauigkeit gefunden. In Abb.14 sind für $\omega = -2, -1, 0, 2$ $H_L(k=1)$ über H_C aufgetragen.

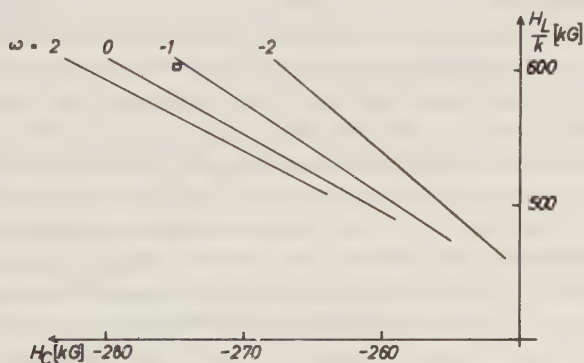


Abb.14; In Abhängigkeit von dem Mischparameter ω in 5D sind die Hyperfeinparameter $H_L(k=1) \approx H_L/k$ gegen H_C aufgetragen. $\square$ bezeichnet den theoretischen Wert für das freie Fe^{2+} Ion [5].

Wenn man mit R. Ingalls [8] annimmt, dass $\langle r_L^{-3} \rangle$ näherungsweise um den gleichen Faktor reduziert wird wie die Spinbahnkopplungskonstante λ , dann ist H_L/k eine Extrapolation auf den H_L -Wert des freien Ions. Der theoretische Wert des freien Ions ($H_C = -275$ kG, $H_L = 600$ kG) [5] ist in Abb.14 ebenfalls eingezeichnet.

VI. Diskussion

Die vorliegende Arbeit steht mit ihren wesentlichen Aussagen über das FFS im Widerspruch zu der umfangreichen Literatur über diese Substanz. Diese Aussagen betreffen erstens die Struktur. Der FFS Einkristall hat drei äquivalente Eisenplätze, die durch eine 120° Drehung um die C_3 -Achse des Kristalls auseinander hervorgehen. Die Punktsymmetrie am Fe^{2+} -Platz ist höchstens C_{2h} . Von 12 Protonen des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Oktaeders liegen 6 in den Spiegelebenen der Raumtemperaturstruktur, wenn man C_{2h} -Symmetrie voraussetzt, wie es in dieser Arbeit getan wurde. Bei geringerer Symmetrie bestimmen drei Eulerwinkel die Lage des Hauptachsensystems des Suszeptibilitätstensors. In diesem Fall kann eine Drehung φ_{C_3} des Tensors um die C_3 -Achse die Lage des Protons in der Spiegelebene vortäuschen, da die Maxima des Rotationsmusters der Protonresonanzfrequenzen zwischen der Hauptachse des χ -Tensors und dem Radiusvektor des Protons liegen und daher bei geeigneter Wahl von φ_{C_3} mit den Spiegelebenen zusammenfallen können (s. Abb. 11). Das bedeutet, dass die Gültigkeit der von W.C. Hamilton [12] bei Zimmertemperatur gefundenen Struktur, die sich bis 90°K nicht ändert, auch bei 4.2°K noch nicht widerlegt ist. Neutronenbeugungsmessungen bei 4.2°K wären daher von grossem Interesse, weil sie φ_{C_3} eindeutig bestimmen und eine Auswertung der Mössbauerspektren bei niedrigerer Symmetrie ermöglichen würden.

Zweitens können eine Reihe von Aussagen über die Parameter des Kristallfeldes und der Bindung sowie der Hyperfeinkonstanten gemacht werden.

Die Beschränkung auf $|\omega| \leq 2^\circ$ im ^5D -Raum ist vorläufig damit begründet worden, dass nur die Tendenzen in ^5D aufgezeigt werden sollten. Unter plausiblen Annahmen lassen sich diese Grenzen jedoch begründen und das mögliche Vorzeichen von ω vorhersagen.

In axialer Symmetrie gibt es zwei Matricelemente D_0 und D_2 zu-

sätzlich zu der kubischen Aufspaltung 10 Dq. In der kubischen Basis (Tabelle 1) sind die Matrixelemente von $\chi_K^{D3d} |24|$:

$$\begin{aligned} \langle e_g^+ | \chi_K^{D3d} | e_g^+ \rangle &= \frac{2}{3} D\tau \\ \langle e_g^+ | \chi_K^{D3d} | t_{2g}^+ \rangle &= \frac{\sqrt{2}}{3} (3D\sigma - 5D\tau) \\ \langle t_{2g}^+ | \chi_K^{D3d} | t_{2g}^+ \rangle &= D\sigma + \frac{2}{3} D\tau \\ \langle t_{2g}^o | \chi_K^{D3d} | t_{2g}^o \rangle &= -2D\sigma - 6D\tau \end{aligned}$$

Vernachlässigt man die Energieverschiebung

$-|\langle e_g^+ | \chi_K^{D3d} | t_{2g}^+ \rangle|^2 / 10Dq$ (Störungsrechnung 1. Ordnung), dann erhält man für die trigonale Aufspaltung ($\delta \sim 800 \text{ cm}^{-1}$)

$$\delta = \langle t_{2g}^+ | \chi_K^{D3d} | t_{2g}^+ \rangle - \langle t_{2g}^o | \chi_K^{D3d} | t_{2g}^o \rangle :$$

$3\delta = 9D\sigma + 20D\tau$. Folgende zwei Annahmen erlauben es nun, das Matrixelement $m = \langle e_g^+ | \chi_K^{D3d} | t_{2g}^+ \rangle$ dem Betrage und dem Vorzeichen nach zu begrenzen.

Erstens sei die axiale Störung des Oktaeders durch eine Energieabsenkung des ${}^5T_{2g}$ -Schwerpunktes ($-\frac{14}{9} D\tau$) induziert: $D\tau > 0$. Zweitens ist im Punktladungsmodell $|D\tau| \ll |D\sigma|$.

Das axiale Potential ist nämlich proportional

$$\frac{1}{|\underline{R} - \underline{r}|} = \frac{1}{R} \sum_K \left(\frac{r}{R}\right)^K P_K(\cos(\underline{r}, \underline{R})) = \frac{1}{R} \sum_K v^K.$$

$\underline{r}$ ist der Radiusvektor des Elektrons ($r \approx 0.7 \text{ \AA}$) und $\underline{R}$ der Vektor der Punktladung ($R \approx 2 \text{ \AA}$). Die beiden Matrixelemente $D\sigma$ und $D\tau$ sind proportional $\langle {}^5d | V^2 | {}^5d \rangle$ bzw. $\langle {}^5d | V^4 | {}^5d \rangle |24|$, die in der Größenordnung um den Faktor $\left(\frac{r}{R}\right)^2 \approx \frac{1}{10}$ verschieden sind: $|D\tau| \approx |D\sigma|/10$. Variiert man $|D\tau|$ von 0 bis $|D\sigma|/10$, dann sind die Grenzen für m : $380 \text{ cm}^{-1} \geq m \geq 70 \text{ cm}^{-1}$. Mit $\text{tg } 2\omega = -2m/10Dq$ erhält man für ω entsprechend:

$$-2.2^\circ \leq \omega \leq -0.4^\circ.$$

In Abb.14 liegt der theoretische Wert (H_C, H_L) in dem Bereich

negativer Winkel ($\omega \approx -1^\circ$), so dass ω , wenn man den auf das freie Ion extrapolierten H_L -Wert (s.S. 42) ernst nimmt, zu negativen Werten tendiert in Übereinstimmung mit den angegebenen Grenzen.

Der Suszeptibilitätstensor des Fe^{2+} -Ions hat drei sehr unterschiedliche Hauptachsen. Sie sind bei $4,2^\circ K$ $\chi'_{zz} = 0.0171$ e.m.u., $(\chi'_{xx} + \chi'_{yy})/2 = 0.63$ e.m.u. und $\chi'_{xx}/\chi'_{yy} = 1.56$, wenn man das Mittel aus den Auswertungen der Protonresonanz- und Mössbauer-messung nimmt. Bemerkenswert ist, dass auch in einem hochsymmetrischen Kristall, wie im Falle des FFS, die effektive Symmetrie des Kristallfeldes am Fe^{2+} -Ort gegenüber der Punktsymmetrie erheblich erniedrigt ist.

Die Diskussion um die Reduktion der Spinbahnkopplung (k) und der $\langle r^{-3} \rangle$ -Erwartungswerte bei kovalenter Bindung bleibt bestehen (s.S. 17). Sie kann wegen der Vieldeutigkeit am FFS nicht entschieden werden. Deshalb sollen die gegensätzlichen Annahmen von A.J. Nozik et al. ($k=1$) und R. Ingalls ($k=\kappa$) beide Berücksichtigung finden, so dass die Schranken, die für einige Parameter angegeben werden können, von dieser Diskussion unabhängig sind. Zu der Bedingung $1 \geq k \geq \kappa$ soll noch folgende hinzugenommen werden: Die Beträge der Hyperfeinparameter $|H_C|$ und H_L/k (s.S. 42) sollen kleiner oder gleich den entsprechenden theoretischen Werten für das freie Ion sein.

$$|H_C| \leq 275 \text{ kG}, \quad H_L/k \leq 600 \text{ kG}$$

Die Bedingung schränkt den Kovalenzparameter ein. In $^5T_{2g}$ ist $\kappa \geq 0.88$ und in 5D ($-2^\circ \leq \omega \leq 0^\circ$) grösser als 0.86. Diese Schranke ist in Übereinstimmung mit dem schwachen kovalenten Charakter der Bindung im $Fe(H_2O)_6$ -Komplex. Sie bestätigt auch die intuitiven Werte für κ , die bisher in der Literatur benutzt worden sind.

Die Kristallfeldaufspaltung δ variiert dagegen in weiten Grenzen: $600 \text{ cm}^{-1} \leq \delta \leq 1040 \text{ cm}^{-1}$. Vergleicht man in den Abbildungen 12 und 13 die δ -Werte, dann stellt man eine starke Abhängigkeit von κ , k , ω fest. Sie ist in Störungsrechnung 2. Ordnung und

axialer Symmetrie gegeben durch $\delta = \lambda^2/D$ (s.S.40). Daraus folgt die Gleichung $\delta = \delta_0 (\mathcal{X}_{\text{eff}} \cdot k)^2 = \delta_0 (\mathcal{X} \cdot k \cdot \alpha(\omega))^2$ mit $\delta_0 \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$, die den qualitativen Verlauf von δ richtig wiedergibt. Die Aufspaltung a liegt zwischen 50 und 70 cm^{-1} und ist damit eine Größenordnung kleiner als δ , wie es in dem Termschema der Abb.1 vorausgesetzt worden ist.

Die Übereinstimmung der gefitteten mit den theoretischen Hyperfeinparametern ist gut. Die unteren Schranken in ^5D sind:

$$|H_C| \geq 250 \text{ kG} \quad \text{und} \quad H_L/k \geq 460 \text{ kG}.$$

Das ist eine echte Verbesserung gegenüber früheren Fits (s.S.22).

Die Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = \frac{2}{7} e^2 Q (1-R_Q) < r_Q^{-3} > \mathcal{X}^2_F$ bestimmt das Quadrupolmoment Q des ^{57}Fe 14.4 keV-Niveaus, wenn man $< r_Q^{-3} > = < r_L^{-3} >$ voraussetzt und $(1-R_Q) = 0.68$ aus Hartree-Fock Rechnungen [5] übernimmt. Die gefitteten $< r_L^{-3} >$ -Erwartungswerte multipliziert mit $\mathcal{X}^2_F$ hängen nur schwach von $\mathcal{X}$ ab.

$$^5\text{T}_{2g}: 3.42 \text{ a}_0^{-3} \geq < r_L^{-3} > \mathcal{X}^2_F \geq 3.10 \text{ a}_0^{-3}$$

$$^5\text{D} : 3.50 \text{ a}_0^{-3} \geq < r_L^{-3} > \mathcal{X}^2_F \geq 3.02 \text{ a}_0^{-3}$$

Daraus folgt für das Quadrupolmoment:

$$^5\text{T}_{2g}: 0.276 \text{ barn} \leq Q \leq 0.304 \text{ barn}$$

$$^5\text{D} : 0.270 \text{ barn} \leq Q \leq 0.314 \text{ barn}$$

Dagegen lässt sich die maximale Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q/\mathcal{X}^2_F$ nicht in engen Grenzen festlegen. Der Faktor $1/\mathcal{X}^2_F$ variiert zwischen 1.13 und 1.50. Das ist keine neue Information.

Die gerechneten Spektren in Abb.8 sind angepasst worden mit den beiden Kristallfeldparametern, der Drehung λ des Suszeptibilitätstensors und der Aufspaltung $2a$ der Zustände $\{\phi_1, \phi_2\}$, sowie den Hyperfeinkonstanten H_L und H_C . Die Übereinstimmung von gerechneten mit gemessenen Spektren muss als gut bezeichnet werden. Es schien daher von vornherein sinnlos, mit den

Mössbauerspektren an Pulverabsorbern die Vieldeutigkeit der Datensätze einschränken zu wollen. Insbesondere auch, weil die Näherungen, die in Abschnitt II beschrieben worden sind, die Grössenordnung der Korrekturen für eine bessere Anpassung erreichen.

Zusätzlich kann man sicher sein, dass auch die C_{2h} -Symmetrie noch gestört sein wird. Ausserdem ist nicht leicht zu übersehen, welche Rolle Fluktuationen spielen würden.

Zweifelsohne lassen sich mit den oben angesprochenen Neutronenbeugungsmessungen bei 4.2°K und sorgfältigen Mössbauermessungen am Einkristall weitere Einzelheiten über Symmetrie und Bindung des FFS erfahren. Interessant werden solche detaillierten Kenntnisse wahrscheinlich erst, wenn es gelingt in anderen Verbindungen mit gleicher Genauigkeit $Fe(H_2O)_6^{2+}$ -Komplexe zu vermessen.

Literatur

- [1] C.E. Johnson, Proc.Phys.Soc. 92, 748 (1967)
- [2] H. Spiering, R. Zimmermann, G. Ritter, Proceedings, Conference on Mossbauer Spectrometry, Dresden, 358 (1971)
- [3] D.B. Utton, J.Phys.C: Solid St.Phys. 4, 117 (1971)
- [4] A. Abragam, B. Bleaney: Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Ed.W. Marshall, D.H. Wilkison, Clarendon Press Oxford 1970
- [5] A.J. Freeman, R.E. Watson, Phys.Rev. 131, 2566 (1963)
- [6] C.K. Jorgensen, Acta Chem.Scand. 8, 1495 (1954)
- [7] R.E. Trees, Phys.Rev. 82, 683 (1951)
- [8] R. Ingalls, Phys.Rev. 133, A787 (1963)
- [9] K.W. Stevens, Proc.Roy.Soc. A219, 542 (1953)
- [10] A.J. Nozik, M. Kaplan, Phys.Rev. 159, 273 (1967)
- [11] R. Zimmermann, Diplomarbeit, Universität Erlangen- Nürnberg (1971)
- [12] W.C. Hamilton, Acta Cryst. 15, 353 (1962)
- [13] L.C. Jackson, Phil.Mag. 4, 269 (1959)
- [14] T. Ohtsuka, J.Phys.Soc.Japan 14, 1245 (1959)
- [15] D. Palumbo, Nuovo Cimento, Vol. VIII, 271 (1958)
- [16] C.E. Johnson, W. Marshall, G.J. Perlow, Phys.Rev. 126, 1503 (1962)
- [17] S. DeBenedetti, G. Lang, R. Ingalls, Phys.Rev.Letters 6, 60 (1961)
- [18] H. Eicher, Z.f.Phys. 171, 582 (1963)
- [19] R.G. Shulman, S. Sugano, Phys.Rev. 130, 517 (1963)
- [20] R.L. Collins, J.Chem.Phys. 42, 1072 (1965)
- [21] R.W. Grant et al., J.Chem.Phys. 45, 1015 (1966)
- [22] S. Margulies, Technical Report No.28 (1961), Univ.Illinois, ONR 1834 (05)
- [23] E. König, Theoret.Chem.Acta 9, 151 (1967)
- [24] C.J. Ballhausen, Ligand Field Theory, Mc Graw-Hill, Book Company, London 1962

Herrn Prof. Dr. H. Wegener danke ich für diese Arbeit und seine stete Bereitschaft zu klärendem Gespräch.

Den Herren Dr. G. Ritter, Dipl.Phys. B. Braunecker und Dipl.Phys. H. Wehner möchte ich hier nochmals für die fortwährende Hilfsbereitschaft und die angeregten Diskussionen danken.

Besonderer Dank gilt Herrn Dipl.Phys. R. Zimmermann. Mit ihm habe ich viele wertvolle Debatten über den theoretischen Teil dieser Arbeit geführt.

Das Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg hat grosszügig Rechenzeit zur Verfügung gestellt.

Lebenslauf

Am 20.3.1943 wurde ich als erstes Kind des Technischen Angestellten Heinrich Spiering und seiner Ehefrau Else, geb. Lülff, in Bad Wildungen geboren.

Im April 1949 begann an der sechsklassigen Volksschule in Westerkappeln/Westfalen meine Schulzeit. Nach sieben Volksschuljahren wechselte ich 1956 zum Aufbaugymnasium der Kreisstadt Tecklenburg und erhielt dort 1962 das Reifezeugnis. Das anschließende Physikstudium an der Universität Münster wurde nach dem ersten Semester durch die Einberufung zum Wehrdienst für zwei Jahre unterbrochen. Im Oktober 1964 setzte ich an der Technischen Hochschule in Braunschweig das Physikstudium fort und bestand 1966 die Vordiplomprüfung. Seit dem Sommersemester 1967 studierte ich an der Universität Erlangen-Nürnberg, an der ich am Physikalischen Institut bei Prof. Dr. H. Wegener meine Diplomarbeit anfertigte. Nach der Diplomhauptprüfung im November 1969 arbeitete ich als Doktorand am gleichen Institut. In dieser Zeit ist die vorliegende Arbeit entstanden.

Am 3.2.1967 heiratete ich Fräulein Edeltraud Makiolczyk. Unsere Tochter Tanja wurde am 18.8.1969 geboren.

Erlangen, 10.8.1972

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel.22990
